

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 2 7 3 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 8 2 7 3 0]

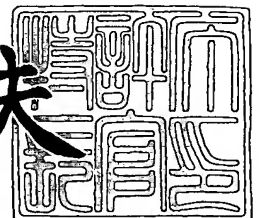
出 願 人 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社
Applicant(s):

出
願
番
号
(英)
特
願
2
0
0
3
-
0
8
2
7
3
0
(英)
出
願
年
月
日
(英)
2
0
0
3
年
3
月
2
5
日

2 0 0 4 年 4 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 5 0 6 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 31-3180

【提出日】 平成15年 3月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02F 1/35

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 滝沢 裕雄

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 秋葉 雅温

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 谷 武晴

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100105647

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小栗 昌平

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 2光子吸収重合性組成物及びその重合方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2光子吸収化合物、重合開始剤および重合性化合物を有し、非共鳴2光子吸収により光重合可能である2光子吸収重合性組成物において、重合開始剤が、

1) 有機過酸化物系重合開始剤、2) ビスイミダゾール系重合開始剤、3) トリハロメチル置換トリアジン系重合開始剤、4) ジアゾニウム塩系重合開始剤、5) スルホニウム塩系重合開始剤、6) ホウ酸塩系重合開始剤、7) ジアリールヨードニウム有機ホウ素錯体系重合開始剤、8) スルホニウム有機ホウ素錯体系重合開始剤、9) カチオン性2光子吸収化合物有機ホウ素錯体系重合開始剤、10) アニオン性2光子吸収化合物オニウム塩錯体系重合開始剤、11) 金属アレーン錯体系重合開始剤および12) スルホン酸エステル系重合開始剤、のいずれかであることを特徴とする2光子吸収重合性組成物。

【請求項2】 請求項1にて、重合開始剤が2) ビスイミダゾール系重合開始剤、3) トリハロメチル置換トリアジン系重合開始剤、5) スルホニウム塩系重合開始剤、9) カチオン性2光子吸収化合物有機ホウ素錯体系重合開始剤、10) アニオン性2光子吸収化合物オニウム塩錯体系重合開始剤、のいずれかであることを特徴とする請求項1記載の2光子吸収重合性組成物。

【請求項3】 請求項1にて、重合開始剤が少なくとも1種のラジカルを発生する重合開始剤を含み、重合性化合物が少なくとも1種のラジカルにより重合するラジカル重合性化合物を含むことを特徴とする請求項1または2記載の2光子吸収重合組成物。

【請求項4】 請求項1にて、重合開始剤が少なくとも1種のラジカルを発生することなく酸を発生する重合開始剤を含み、重合性化合物が少なくとも1種の酸により重合するカチオン重合性化合物を含むことを特徴とする請求項1記載の2光子吸収重合性組成物。

【請求項5】 請求項4にて、少なくとも1種のラジカルを発生することなく酸を発生する重合開始剤が、スルホン酸エステル系重合開始剤であることを特徴

とする請求項 4 記載の 2 光子吸収重合性組成物。

【請求項 6】請求項 1 にて、重合開始剤が少なくとも 1 種のラジカル及び酸を共に発生する重合開始剤を含み、重合性化合物が少なくとも 1 種のラジカルにより重合するラジカル重合性化合物と、少なくとも 1 種の酸により重合するカチオン重合性化合物のいずれかまたは両方を含むことを特徴とする請求項 1 記載の 2 光子吸収重合性組成物。

【請求項 7】請求項 6 にて、少なくとも 1 種のラジカル及び酸を共に発生するラジカル重合開始剤が、3) トリハロメチル置換トリアジン系重合開始剤、4) ジアゾニウム塩系重合開始剤、5) スルホニウム塩系重合開始剤、11) 金属アレーン錯体系重合開始剤のいずれかであることを特徴とする請求項 6 記載の 2 光子吸収重合性組成物。

【請求項 8】請求項 1～7 の 2 光子吸収重合性組成物に、2 光子吸収化合物の有する線形吸収帯よりも長波長でかつ線形吸収の存在しない波長のレーザー光を照射して誘起された 2 光子吸収を利用して、重合反応を起こさせることを特徴とする重合方法。

【請求項 9】請求項 1～7 の 2 光子吸収重合性組成物を含む 3 次元光記録媒体。

【請求項 10】請求項 1～7 の 2 光子吸収重合性組成物を含む光造形用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非線形光学効果を発現する材料に関し、特に非共鳴 2 光子吸収断面積が大きく、非共鳴 2 光子吸収により生成した励起状態から効率よく光重合できる、有機非線形光学材料を含む 2 光子吸収重合性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般に、非線形光学効果とは、印加する光電場の 2 乗、3 乗あるいはそれ以上に比例する非線形な光学応答のことであり、印加する光電場の 2 乗に比例する 2

次の非線形光学効果としては、第二高調波発生（SHG）、光整流、フォトリフレクティブ効果、ポッケルス効果、パラメトリック増幅、パラメトリック発振、光和周波混合、光差周波混合などが知られている。また印加する光電場の 3 乗に比例する 3 次の非線形光学効果としては第三高調波発生（THG）、光カー効果、自己誘起屈折率変化、2 光子吸収などが挙げられる。

【0003】

これらの非線形光学効果を示す非線形光学材料としてはこれまでに多数の無機材料が見い出されてきた。ところが無機物においては、所望の非線形光学特性や、素子製造のために必要な諸物性を最適化するためのいわゆる分子設計が困難であることから実用するのは非常に困難であった。一方、有機化合物は分子設計により所望の非線形光学特性の最適化が可能であるのみならず、その他の諸物性のコントロールも可能であるため、実用の可能性が高く、有望な非線形光学材料として注目を集めている。

【0004】

近年、有機化合物の非線形光学特性の中でも 3 次の非線形光学効果が注目されており、その中でも特に、非共鳴 2 光子吸収が注目を集めている。2 光子吸収とは、化合物が 2 つの光子を同時に吸収して励起される現象であり、化合物の（線形）吸収帯が存在しないエネルギー領域で 2 光子の吸収が起こる場合を非共鳴 2 光子吸収という。なお、以下の記述において特に明記しなくても 2 光子吸収とは非共鳴 2 光子吸収を指す。

【0005】

ところで、非共鳴 2 光子吸収の効率は印加する光電場の 2 乗に比例する（2 光子吸収の 2 乗特性）。このため、2 次元平面にレーザーを照射した場合においては、レーザースポットの中心部の電界強度の高い位置のみで 2 光子の吸収が起こり、周辺部の電界強度の弱い部分では 2 光子の吸収は全く起こらない。一方、3 次元空間においては、レーザー光をレンズで集光した焦点の電界強度の大きな領域でのみ 2 光子吸収が起こり、焦点から外れた領域では電界強度が弱いために 2 光子吸収が全く起こらない。印加された光電場の強度に比例してすべての位置で励起が起こる線形吸収に比べて、非共鳴 2 光子吸収では、この 2 乗特性に由来し

て空間内部の 1 点のみで励起が起こるため、空間分解能が著しく向上する。
通常、非共鳴 2 光子吸収を誘起する場合には、化合物の（線形）吸収帯が存在する波長領域よりも長波でかつ吸収の存在しない、近赤外領域の短パルスレーザーを用いることが多い。いわゆる透明領域の近赤外光を用いるため、励起光が吸収や散乱を受けずに試料内部まで到達でき、非共鳴 2 光子吸収の 2 乗特性のために試料内部の 1 点を極めて高い空間分解能で励起できる。

したがって、非共鳴 2 光子吸収により得た励起エネルギーを用いて重合を起こすことができれば、3 次元空間の任意の場所に重合を起こせ、究極の高密度記録媒体と考えられる 3 次元光記録媒体や、微細 3 次元光造形材料等への応用も可能となる。

【0006】

非共鳴 2 光子吸収化合物を用いて 2 光子光重合を行い、光造形等へ応用した例は以下の文献に記載されている（B. H. Cumpston et al., Nature, 1999 年, 398 巻, 51 頁[非特許文献 1]）、K. D. Belfield et al., J. Phys. Org. Chem., 2000 年, 13 巻, 837 頁[非特許文献 2]、C. Li et al., Chem. Phys. Lett., 2001 年, 340 巻, 444 頁[非特許文献 3]、K. D. Belfield et al., J. Am. Chem. Soc., 2000 年, 122 巻, 1217 頁[非特許文献 4]、S. Maruo et al., Opt. Lett., 1997 年, 22 巻, 132 頁[非特許文献 5]

【0007】

しかし、これらの例では、以下の問題点がある。

- 1) 2 光子吸収化合物の 2 光子吸収断面積が小さい
 - 2) 2 光子吸収化合物を用いずに、2 光子吸収断面積の極めて低い重合開始剤に直接 2 光子吸収させている
 - 3) 重合開始剤を用いていない
 - 4) 重合開始剤を用いていても、2 光子吸収化合物とのマッチングが悪い
- 等、高効率な 2 光子吸収化合物及び適切な重合開始剤を用いていないため、重合の効率が悪く、重合により光造形等を行うためには強いレーザーを長時間照射し

なければならず、実用上問題であった。

【0008】

【非特許文献1】

B. H. Cumpston et al., Nature. 1999年, 398巻, 51頁

【非特許文献2】

K. D. Belfield et al., J. Phys. Org. Chem., 2000年, 13巻, 837頁

【非特許文献3】

C. Li et al., Chem. Phys. Lett., 2001年, 340巻, 444頁

【非特許文献4】

K. D. Belfield et al., J. Am. Chem. Soc., 2000年, 122巻, 1217頁

【非特許文献5】

S. Maruo et al., Opt. Lett., 1997年, 22巻, 132頁

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

上に述べたように、非共鳴2光子吸収により得た励起エネルギーを用いて重合を起こすことができれば、3次元空間の任意の場所に極めて高い空間分解能で重合を起こせ、究極の高密度記録媒体と考えられる3次元光記録媒体や、微細3次元光造形材料等への応用も可能となるが、現時点で利用可能な2光子吸収化合物では、2光子吸収能及び重合開始能が低く、また重合開始剤とのマッチングも悪く重合効率は極めて低い。したがって、光源としては非常に高出力のレーザーが必要で、かつ記録時間も長くなる。

特に3次元光記録媒体に使用するためには、速い転送レート達成のために、高感度にて光重合できる2光子吸収重合性組成物の構築が必須である。

【0010】

本発明の目的は、高感度にて光重合できる2光子吸収重合性組成物を提供することであり、そのために、高効率に2光子を吸収する材料、すなわち2光子吸収断面積の大きな材料と、その励起エネルギーから効率よく重合を引き起こすことができる重合開始剤及び重合性化合物を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

発明者らの鋭意検討の結果、高効率に2光子を吸収する材料、すなわち2光子吸収断面積の大きな材料と、その励起エネルギーから効率よく重合を引き起こすことができる重合開始剤を見出すことに至った。

よって、本発明の上記目的は、下記的手段により達成された。

(1) 少なくとも2光子吸収化合物、重合開始剤および重合性化合物を有し、非共鳴2光子吸収により光重合可能である2光子吸収重合性組成物において、重合開始剤が、1) 有機過酸化物系重合開始剤、2) ビスイミダゾール系重合開始剤、3) トリハロメチル置換トリアジン系重合開始剤、4) ジアゾニウム塩系重合開始剤、5) スルホニウム塩系重合開始剤、6) ホウ酸塩系重合開始剤、7) ジアリールヨードニウム有機ホウ素錯体系重合開始剤、8) スルホニウム有機ホウ素錯体系重合開始剤、9) カチオン性2光子吸収化合物有機ホウ素錯体系重合開始剤、10) アニオン性2光子吸収化合物オニウム塩錯体系重合開始剤、11) 金属アレーン錯体系重合開始剤、12) スルホン酸エステル系重合開始剤、のいずれかであることを特徴とする2光子吸収重合性組成物。

(2) (1) にて、重合開始剤が2) ビスイミダゾール系重合開始剤、3) トリハロメチル置換トリアジン系重合開始剤、5) スルホニウム塩系重合開始剤、9) カチオン性2光子吸収化合物有機ホウ素錯体系重合開始剤、10) アニオン性2光子吸収化合物オニウム塩錯体系重合開始剤、のいずれかであることを特徴とする(1) 記載の2光子吸収重合性組成物。

(3) (1) にて、重合開始剤が少なくとも1種のラジカルを発生する重合開始剤を含み、重合性化合物が少なくとも1種のラジカルにより重合するラジカル重合性化合物を含むことを特徴とする(1) または(2) 記載の2光子吸収重合性組成物。

(4) (3) にて、少なくとも 1 種のラジカルを発生するラジカル重合開始剤が 1) 有機過酸化物系重合開始剤、2) ビスイミダゾール系重合開始剤、3) トリハロメチル置換トリアジン系重合開始剤、4) ジアゾニウム塩系重合開始剤、5) スルホニウム塩系重合開始剤、6) ホウ酸塩系重合開始剤、7) ジアリールヨードニウム有機ホウ素錯体系重合開始剤、8) スルホニウム有機ホウ素錯体系重合開始剤、9) カチオン性 2 光子吸収化合物有機ホウ素錯体系重合開始剤、10) アニオン性 2 光子吸収化合物オニウム塩錯体系重合開始剤、11) 金属アレーン錯体系重合開始剤、12) スルホン酸エステル系重合開始剤、のいずれかであることを特徴とする (3) 記載の 2 光子吸収重合性組成物。

(5) (4) にて、少なくとも 1 種のラジカルを発生するラジカル重合開始剤が 2) ビスイミダゾール系重合開始剤、3) トリハロメチル置換トリアジン系重合開始剤、5) スルホニウム塩系重合開始剤、9) カチオン性 2 光子吸収化合物有機ホウ素錯体系重合開始剤、10) アニオン性 2 光子吸収化合物オニウム塩錯体系重合開始剤、のいずれかであることを特徴とする (4) 記載の 2 光子吸収重合性組成物。

(6) (4) または (5) にて、少なくとも 1 種のラジカルを発生するラジカル重合開始剤が 2) ビスイミダゾール系重合開始剤、5) スルホニウム塩系重合開始剤、9) カチオン性 2 光子吸収化合物有機ホウ素錯体系重合開始剤、10) アニオン性 2 光子吸収化合物オニウム塩錯体系重合開始剤、のいずれかであることを特徴とする (4) または (5) 記載の 2 光子吸収重合性組成物。

(7) (1) にて、重合開始剤が少なくとも 1 種のラジカルを発生することなく酸を発生する重合開始剤を含み、重合性化合物が少なくとも 1 種の酸により重合するカチオン重合性化合物を含むことを特徴とする (1) 記載の 2 光子吸収重合性組成物。

(8) (7) にて、少なくとも 1 種のラジカルを発生することなく酸を発生する重合開始剤が、12) スルホン酸エステル系重合開始剤であることを特徴とする (7) 記載の 2 光子吸収重合性組成物。

(9) (1) にて、重合開始剤が少なくとも 1 種のラジカル及び酸を共に発生する重合開始剤を含み、重合性化合物が少なくとも 1 種のラジカルにより重合する

ラジカル重合性化合物と、少なくとも 1 種の酸により重合するカチオン重合性化合物のいずれかまたは両方を含むことを特徴とする (1) または (2) 記載の 2 光子吸収重合性組成物。

(10) (9) にて、少なくとも 1 種のラジカル及び酸を共に発生するラジカル重合開始剤が、3) トリハロメチル置換トリアジン系重合開始剤、4) ジアゾニウム塩系重合開始剤、5) スルホニウム塩系重合開始剤、11) 金属アレーン錯体系重合開始剤のいずれかであることを特徴とする (9) 記載の 2 光子吸収重合性組成物。

(11) (9)、(10) にて、少なくとも 1 種のラジカル及び酸を共に発生するラジカル重合開始剤が、5) スルホニウム塩系重合開始剤のいずれかであることを特徴とする (9) または (10) 記載の 2 光子吸収重合性組成物。

(12) (1) ~ (11) にて 2 光子吸収化合物が有機化合物であることを特徴とする (1) ~ (11) 記載の 2 光子吸収重合性組成物。

(13) (1) ~ (12) にて 2 光子吸収化合物が有機色素であることを特徴とする (1) ~ (12) 記載の 2 光子吸収重合性組成物。

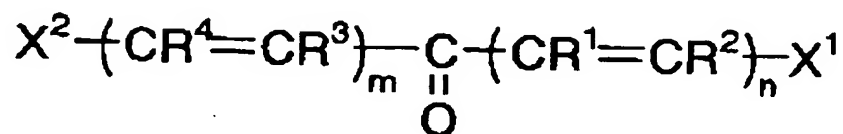
(14) (1) ~ (13) にて 2 光子吸収化合物がメチン色素であることを特徴とする (1) ~ (13) 記載の 2 光子吸収重合性組成物。

(15) (1) ~ (14) にて 2 光子吸収化合物が下記一般式 (1) にて表される化合物であることを特徴とする (1) ~ (14) 記載の 2 光子吸収重合性組成物。

【0012】

【化1】

一般式(1)



【0013】

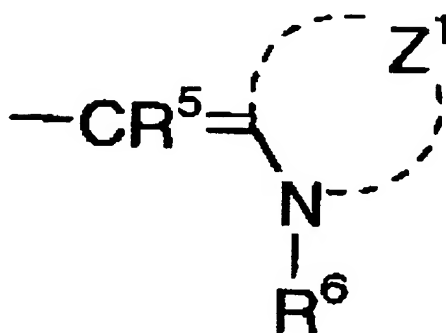
式中、R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立に、水素原子、または置換基を表し

、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 のうちのいくつかが互いに結合して環を形成してもよい。
 n および m はそれぞれ独立に0～4の整数を表し、 n および m が2以上の場合、
 複数個の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同一でもそれぞれ異なってもよい。ただし、
 n 、 m 同時に0となることはない。 X^1 および X^2 は独立に、アリール基、ヘテロ
 環基、または一般式(2)で表される基を表す。

【0014】

【化2】

一般式(2)



【0015】

式中、 R^5 は水素原子または置換基を表し、 R^6 は水素原子、アルキル基、アル
 ケニル基、アリール基、ヘテロ環基を表し、 Z^1 は5または6員環を形成する原
 子群を表す。

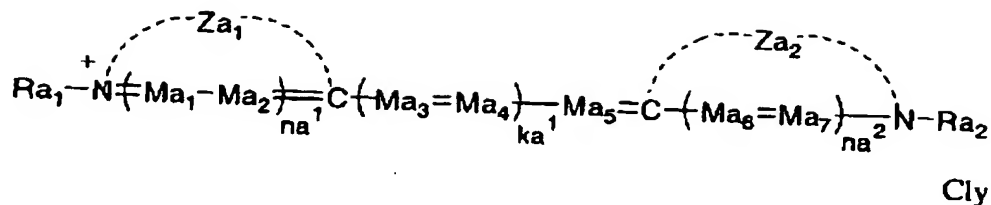
(16) (14) にて、メチン色素がシアニン色素、メロシアニン色素、オキソ
 ノール色素のいずれかであることを特徴とする(14)記載の2光子吸収重合性
 組成物。

(17) (16) にて、メチン色素が下記一般式(3)にて表されるシアニン色
 素、一般式(4)にて表されるメロシアニン色素、一般式(5)にて表されるオ
 キソノール色素のいずれかであることを特徴とする(14)または(16)記載
 の2光子吸収重合性組成物。

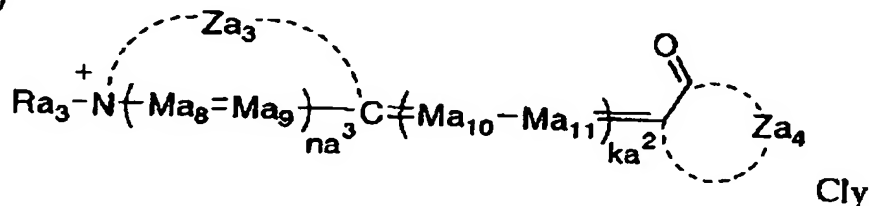
【0016】

【化 3】

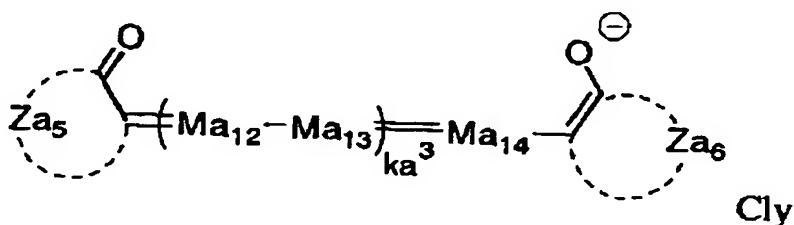
一般式(3)



一般式(4)



一般式(5)



【0017】

一般式(3)～(5)中、Za₁、Za₂及びZa₃はそれぞれ5員または6員の含窒素複素環を形成する原子群を表わし、Za₄、Za₅及びZa₆はそれぞれ5員または6員環を形成する原子群を表わす。Ra₁、Ra₂及びRa₃はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。

Ma₁～Ma₁₄はそれぞれ独立にメチン基を表わし、置換基を有していても良く、他のメチン基と環を形成しても良い。na¹、na²及びna³はそれぞれ0または1であり、ka¹、及びka³はそれぞれ0～3の整数を表わす。ka¹が2以上の時、複数のMa₃、Ma₄は同じでも異なってもよく、ka³が2以上の時、複数のMa₁₂、Ma₁₃は同じでも異なってもよい。ka²は0～8の整数を表わし、ka²が2以上の時、複数のMa₁₀、Ma₁₁は同じでも異なってもよい。

Clは電荷を中和するイオンを表わし、yは電荷の中和に必要な数を表わす。

(18) 一般式(1)で表される化合物において、R¹とR³が連結して環を形

成することを特徴とする (15) 記載の 2 光子吸収重合性組成物。

(19) 一般式 (1) で表される化合物において、 R^1 と R^3 が連結して、カルボニル基と共にシクロペントノン環を形成することを特徴とする (15) 記載の 2 光子吸収重合性組成物。

(20) 一般式 (1) で表される化合物において、 X^1 , X^2 がアリール基であることを特徴とする (15) 、 (18) 、または (19) のいずれかに記載の 2 光子吸収重合性組成物。

(21) 一般式 (1) で表される化合物において、 X^1 , X^2 が 4 位にアミノ基が置換したアリール基であることを特徴とする (15) 、 (18) または (19) のいずれかに記載の化合物。

(22) 一般式 (1) で表される化合物の X^1 、 X^2 が一般式 (2) にて表されることを特徴とする (15) 、 (18) または (19) のいずれかに記載の 2 光子吸収重合性組成物。

(23) 一般式 (1) で表される化合物において、 X^1 , X^2 が一般式 (2) で表され、 R^6 はアルキル基であり、 Z^1 で形成される環が、インドレニン環、アザインドレニン環、ピラゾリン環、ベンゾチアゾール環、チアゾール環、チアゾリン環、ベンゾオキサゾール環、オキサゾール環、オキサゾリン環、ベンゾイミダゾール環、チアジアゾール環、キノリン環のいずれかで表されることを特徴とする (15) 、 (18) 、 (19) 、 (22) のいずれかに記載の 2 光子吸収重合性組成物。

(24) 一般式 (1) で表される化合物において、 X^1 , X^2 が一般式 (2) で表され、 R^6 はアルキル基であり、 Z^1 で形成される環が、インドレニン環、アザインドレニン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイミダゾール環のいずれかで表されることを特徴とする (15) 、 (18) 、 (19) 、 (22) のいずれかに記載の 2 光子吸収重合性組成物。

(25) (1) ~ (24) にて 2 光子吸収化合物が少なくとも 1 個の水素結合性基を有することを特徴とする (1) ~ (24) 記載の 2 光子吸収重合性組成物。

(26) (25) にて、水素結合性基が $-COOH$ 基または $-CONH_2$ 基であることを特徴とする (25) 記載の 2 光子吸収重合性組成物。

(27) (1) ~ (26) の 2 光子吸収重合性組成物に、2 光子吸収化合物の有する線形吸収帯よりも長波長でかつ線形吸収の存在しない波長のレーザー光を照射して誘起された 2 光子吸収を利用して、重合反応を起こさせることを特徴とする重合方法。

(28) (1) ~ (26) の 2 光子吸収重合性組成物を含む 3 次元光記録媒体。

(29) (1) ~ (26) の 2 光子吸収重合性組成物を含む光造形用組成物。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の 2 光子吸収重合性組成物について詳しく説明する。

【0019】

本発明の 2 光子吸収重合性組成物は、2 光子吸収化合物、その励起エネルギーを用いてラジカルまたは酸を発生するラジカルまたはカチオン重合開始剤、ラジカルまたはカチオンにより重合する重合性化合物から成り、必要によりバインダー、連鎖移動剤、熱安定剤、可塑剤、溶媒等の添加物を用いる。

以下にそれらの各成分について詳しく説明する。

【0020】

まず本発明の 2 光子吸収重合性組成物における 2 光子吸収化合物について説明する。

本発明の 2 光子吸収化合物は、非共鳴 2 光子吸収（化合物の（線形）吸収帯が存在しないエネルギー領域で 2 つの光子を同時に吸収して励起される現象）を行う化合物である。

【0021】

本発明の 2 光子吸収化合物は好ましくは有機化合物である。

なお、本発明において、特定の部分を「基」と称した場合には、特に断りの無い限りは、一種以上の（可能な最多数までの）置換基で置換されていても、置換されていなくても良いことを意味する。例えば、「アルキル基」とは置換または無置換のアルキル基を意味する。また、本発明における化合物に使用できる置換基は、置換の有無にかかわらず、どのような置換基でも良い。

また、本発明において、特定の部分を「環」と称した場合、あるいは「基」に

「環」が含まれる場合は、特に断りの無い限りは単環でも縮環でも良く、置換されていても置換されていないでも良い。

例えば、「アリール基」はフェニル基でもナフチル基でも良く、置換フェニル基でも良い。

【0022】

本発明の2光子吸収化合物はより好ましくは有機色素（色素）である。なおここで色素とは可視光領域（400～700nm）または近赤外領域（700～2000nm）に吸収の一部を有する化合物に対する総称である。

本発明における色素としてはいかなるものでも良いが、例えば、シアニン色素、ヘミシアニン色素、ストレプトシアニン色素、スチリル色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素、クマリン色素、アリーリデン色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、キサントゲン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、スピロ化合物、メタロセン色素、フルオレノン色素、フルギド色素、ペリレン色素、フェナジン色素、フェノチアジン色素、キノン色素、インジゴ色素、ジフェニルメタン色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キナクリドン色素、キノフタロン色素、フェノキサジン色素、フタロペリレン色素、ポルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、または金属錯体色素が挙げられる。

【0023】

好ましくは、シアニン色素、ヘミシアニン色素、ストレプトシアニン色素、スチリル色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、オキソノール色素、スクアリウム色素、アリーリデン色素、トリフェニルメタン色素、キサントゲン色素、ポルフィリン色素、フタロシアニン色素、または金属錯体色素が挙げられ、より好ましくはシアニン色素、ヘミシアニン色素、ストレプトシアニン色素、スチリル色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、オキソノール色

素、スクアリウム色素、アリーリデン色素が挙げられ、さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、またはオキソノール色素である。

【0024】

これらの色素の詳細については、エフ・エム・ハーマー(F.M.Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—シアニンダイズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds—Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社—ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D.M.Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds—Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社—ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッズ・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ(Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」2nd.Ed.vol.IV,partB,1977刊、第15章、第369から422頁、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク(Elsevier Science Publishing Company Inc.)社刊、ニューヨーク、などに記載されている。

【0025】

シアニン色素、メロシアニン色素またはオキソノール色素の具体例としては、F.M.Harmer著、Heterocyclic Compounds—Cyanine Dyes and Related Compounds、John&Wiley&Sons、New York、London、1964年刊に記載のものが挙げられる。

【0026】

シアニン色素、メロシアニン色素の一般式は、米国特許第5,340,694号第21及び22頁の(XI)、(XII)に示されているもの(ただしn12、n15の数は限定せず、0以上の整数(好ましくは0~4の整数)とする)が好ましい。

【0027】

本発明の2光子吸収化合物がシアニン色素の時、好ましくは前記一般式(3)にて表わされる。

【0028】

一般式(3)中、Za₁及びZa₂はそれぞれ5員または6員の含窒素複素環を形成する原子群を表わす。形成される5員または6員の含窒素複素環として好ましくは炭素原子数(以下C数という)3~25のオキサゾール核(例えば、2-3-メチルオキサゾリル、2-3-エチルオキサゾリル、2-3, 4-ジエチルオキサゾリル、2-3-メチルベンゾオキサゾリル、2-3-エチルベンゾオキサゾリル、2-3-スルホエチルベンゾオキサゾリル、2-3-スルホプロピルベンゾオキサゾリル、2-3-メチルチオエチルベンゾオキサゾリル、2-3-メトキシエチルベンゾオキサゾリル、2-3-スルホブチルベンゾオキサゾリル、2-3-メチル-β-ナフトオキサゾリル、2-3-メチル-α-ナフトオキサゾリル、2-3-スルホプロピル-β-ナフトオキサゾリル、2-3-スルホプロピル-β-ナフトオキサゾリル、2-3-(3-ナフトキシエチル)ベンゾオキサゾリル、2-3, 5-ジメチルベンゾオキサゾリル、2-6-クロロ-3-メチルベンゾオキサゾリル、2-5-ブロモ-3-メチルベンゾオキサゾリル、2-3-エチル-5-メトキシベンゾオキサゾリル、2-5-フェニル-3-スルホプロピルベンゾオキサゾリル、2-5-(4-ブロモフェニル)-3-スルホブチルベンゾオキサゾリル、2-3-ジメチル-5, 6-ジメチルチオベンゾオキサゾリル)、C数3~25のチアゾール核(例えば、2-3-メチルチアゾリル、2-3-エチルチアゾリル、2-3-スルホプロピルチアゾリル、2-3-スルホブチルチアゾリル、2-3, 4-ジメチルチアゾリル、2-3, 4, 4-トリメチルチアゾリル、2-3-カルボキシエチルチアゾリル、2-3-メチルベンゾチアゾリル、2-3-エチルベンゾチアゾリル、2-3-ブチルベンゾチアゾリル、2-3-スルホプロピルベンゾチアゾリル、2-3-スルホブチルベンゾチアゾリル、2-3-メチル-β-ナフトチアゾリル、2-3-スルホプロピル-γ-ナフトチアゾリル、2-3-(1-ナフトキシエチル)ベンゾチアゾリル、2-3, 5-ジメチルベンゾチアゾリル、2-6-クロロ-3-メチルベンゾチアゾリル、2-6-ヨード-3-エチルベンゾチアゾリル、2-5-ブロモ-3-メチルベンゾチアゾリル、2-3-エチル-5-メトキシベンゾチアゾリル、2-5-フェニル-3-スルホプロピルベンゾチアゾリル、2-5-(4

ープロモフェニル) - 3-スルホプロチルベンゾチアゾリル、2-3-ジメチルー5, 6-ジメチルチオベンゾチアゾリルなどが挙げられる)、C数3~25のイミダゾール核(例えば、2-1, 3-ジエチルイミダゾリル、2-1, 3-ジメチルイミダゾリル、2-1-メチルベンゾイミダゾリル、2-1, 3, 4-トリエチルイミダゾリル、2-1, 3-ジエチルベンゾイミダゾリル、2-1, 3, 5-トリメチルベンゾイミダゾリル、2-6-クロロ-1, 3-ジメチルベンゾイミダゾリル、2-5, 6-ジクロロ-1, 3-ジエチルベンゾイミダゾリル、2-1, 3-ジスルホプロピル-5-シアノ-6-クロロベンゾイミダゾリルなどが挙げられる)、C数10~30のインドレニン核(例えば、3, 3-ジメチルインドレニン)、C数9~25のキノリン核(例えば、2-1-メチルキノリル、2-1-エチルキノリル、2-1-メチル6-クロロキノリル、2-1, 3-ジエチルキノリル、2-1-メチル-6-メチルチオキノリル、2-1-スルホプロピルキノリル、4-1-メチルキノリル、4-1-スルホエチルキノリル、4-1-メチル-7-クロロキノリル、4-1, 8-ジエチルキノリル、4-1-メチル-6-メチルチオキノリル、4-1-スルホプロピルキノリルなどが挙げられる)、C数3~25のセレナゾール核(例えば、2-3-メチルベンゾセレナゾリルなどが挙げられる)、C数5~25のピリジン核(例えば、2-ピリジルなどが挙げられる)などが挙げられ、さらに他にチアゾリン核、オキサゾリン核、セレナゾリン核、テルラゾリン核、テルラゾール核、ベンゾテルラゾール核、イミダゾリン核、イミダゾ[4, 5-キノキサリン]核、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テトラゾール核、ピリミジン核を挙げることができる。

【0029】

これらの複素環は置換されても良く、置換基として好ましくは例えば、アルキル基(好ましくはC数1~20、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n-ペンチル、ベンジル、3-スルホプロピル、4-スルホプロチル、カルボキシメチル、5-カルボキシペンチル)、アルケニル基(好ましくはC数2~20、例えば、ビニル、アリル、2-ブテニル、1, 3-ブタジエニル)、シクロアルキル基(好ましくはC数3~20、例えばシクロペンチ

ル、シクロヘキシル)、アリール基(好ましくはC数6~20、例えば、フェニル、2-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、3-メチルフェニル、1-ナフチル)、ヘテロ環基(好ましくはC数1~20、例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ)、アルキニル基(好ましくはC数2~20、例えば、エチニル、2-プロピニル、1,3-ブタジイニル、2-フェニルエチニル)、ハロゲン原子(例えば、F、Cl、Br、I)、アミノ基(好ましくはC数0~20、例えば、アミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジブチルアミノ、アニリノ)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、スルホ基、ホスホン酸基、アシル基(好ましくはC数1~20、例えば、アセチル、ベンゾイル、サリチロイル、ピバロイル)、アルコキシ基(好ましくはC数1~20、例えば、メトキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ)、アリーロキシ基(好ましくはC数6~26、例えば、フェノキシ、1-ナフトキシ)、アルキルチオ基(好ましくはC数1~20、例えば、メチルチオ、エチルチオ)、アリールチオ基(好ましくはC数6~20、例えば、フェニルチオ、4-クロロフェニルチオ)、アルキルスルホニル基(好ましくはC数1~20、例えば、メタンスルホニル、ブタンスルホニル)、アリールスルホニル基(好ましくはC数6~20、例えば、ベンゼンスルホニル、パラトルエンスルホニル)、スルファモイル基(好ましくはC数0~20、例えばスルファモイル、N-メチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、カルバモイル基(好ましくはC数1~20、例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N、N-ジメチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル)、アシルアミノ基(好ましくはC数1~20、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ)、イミノ基(好ましくはC数2~20、例えばフタルイミノ)、アシルオキシ基(好ましくはC数1~20、例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ)、アルコキシカルボニル基(好ましくはC数2~20、例えば、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル)、カルバモイルアミノ基(好ましくはC数1~20、例えばカルバモイルアミノ、N-メチルカルバモイルアミノ、N-フェニルカルバモイルアミノ)、であり、より好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、カ

ルボキシル基、スルホ基、アルコキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基である。

【0030】

これらの複素環はさらに縮環されていてもよい。縮環する環として好ましくはベンゼン環、ベンゾフラン環、ピリジン環、ピロール環、インドール環、チオフェン環等が挙げられる。

【0031】

Za₁及びZa₂により形成される5員または6員の含窒素複素環としてより好ましくは、オキサゾール核、イミダゾール核、チアゾール核、インドレニン環であり、さらに好ましくはオキサゾール核、イミダゾール核、インドレニン環であり、最も好ましくはオキサゾール核である。

【0032】

Ra₁及びRa₂はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基（好ましくはC数1～20、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n-ペンチル、ベンジル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、3-メチル-3-スルホプロピル、2'-スルホベンジル、カルボキシメチル、5-カルボキシベンチル）、アルケニル基（好ましくはC数2～20、例えば、ビニル、アリル）、アリール基（好ましくはC数6～20、例えば、フェニル、2-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、3-メチルフェニル、1-ナフチル）、ヘテロ環基（好ましくはC数1～20、例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ）であり、より好ましくはアルキル基（好ましくはC数1～6のアルキル基）またはスルホアルキル基（好ましくは3-スルホプロピル、4-スルホブチル、3-メチル-3-スルホプロピル、2'-スルホベンジル）である。

【0033】

Ma₁～Ma₇はそれぞれメチン基を表わし、置換基を有していても良く（好ましい置換基の例はZa₁及びZa₂上の置換基の例と同じ）、置換基として好ましくはアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、アリール基、ニトロ基、ヘテロ環基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルホ基、ヒド

ロキシ基、カルボキシ基、アルキルチオ基、シアノ基などが挙げられ、置換基としてより好ましくはアルキル基である。

Ma₁~Ma₇は無置換メチン基またはアルキル基（好ましくはC数1~6）置換メチン基であることが好ましく、より好ましくは無置換、エチル基置換、メチル基置換のメチン基である。

Ma₁~Ma₇は互いに連結して環を形成しても良く、形成する環として好ましくはシクロヘキセン環、シクロペンテン環、ベンゼン環、チオフエン環等が挙げられる。

【0034】

na¹及びna²は0または1であり、好ましくは共に0である。

【0035】

ka¹は0~3の整数を表わし、より好ましくはka¹は1~3を表し、さらに好ましくはka¹は1または2を表す。

ka¹が2以上の時、複数のMa₃、Ma₄は同じでも異なってもよい。

【0036】

CIは電荷を中和するイオンを表わし、yは電荷の中和に必要な数を表わす。

【0037】

本発明の2光子吸収化合物がメロシアニン色素の時、好ましくは一般式(4)で表わされる。

【0038】

一般式(4)中、Za₃は5員または6員の含窒素複素環を形成する原子群を表わし（好ましい例はZa₁、Za₂と同じ）、これらは置換されても良く（好ましい置換基の例はZa₁、Za₂上の置換基の例と同じ）、これらの複素環はさらに縮環されていてよい。

【0039】

Za₃により形成される5員または6員の含窒素複素環としてより好ましくは、オキサゾール核、イミダゾール核、チアゾール核、インドレニン環であり、さらに好ましくはオキサゾール核、インドレニン環である。

【0040】

Za₄は5員または6員環を形成する原子群を表わす。Za₄から形成される環は一般に酸性核と呼ばれる部分であり、James 編、The Theory of the Photographic Process、第4版、マクミラン社、1977年、第198頁により定義される。

Za₄として好ましくは、2-ピラゾロン-5-オン、ピラゾリジン-3, 5-ジオン、イミダゾリン-5-オン、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-イミノオキサゾリジン-4-オン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2, 4-ジオン、イソローダニン、ローダニン、インダナン-1, 3-ジオン、チオフエン-3-オン、チオフエン-3-オン-1, 1-ジオキシド、インドリン-2-オン、インドリン-3-オン、2-オキソインダゾリウム、5, 7-ジオキソ-6, 7-ジヒドロチアゾロ [3,2-a] ピリミジン、3, 4-ジヒドロイソキノリン-4-オン、1, 3-ジオキササン-4, 6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、クマリン-2, 4-ジオン、インダゾリン-2-オン、ピリド [1,2-a] ピリミジン-1, 3-ジオン、ピラゾロ [1, 5-b] キナズロン、ピラゾロピリドンなどの核が挙げられる。

Za₄から形成される環としてより好ましくは、2-ピラゾロン-5-オン、ピラゾリジン-3, 5-ジオン、ローダニン、インダナン-1, 3-ジオン、チオフエン-3-オン、チオフエン-3-オン-1, 1-ジオキシド、1, 3-ジオキササン-4, 6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、クマリン-2, 4-ジオンであり、さらに好ましくは、ピラゾリジン-3, 5-ジオン、インダナン-1, 3-ジオン、1, 3-ジオキササン-4, 6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸であり、最も好ましくはピラゾリジン-3, 5-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸である。

【0041】

Za₄から形成される環は置換されても良く、(好ましい置換基の例はZa₃上の置換基の例と同じ) 置換基としてより好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基、アルコキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基である。

【0042】

これらの複素環はさらに縮環されていてもよい。縮環する環として好ましくは

ベンゼン環、ベンゾフラン環、ピリジン環、ピロール環、インドール環、チオフェン環等が挙げられる。

【0043】

Ra_3 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基であり（以上好ましい例は Ra_1 、 Ra_2 と同じ）、より好ましくはアルキル基（好ましくはC数1～6のアルキル基）またはスルホアルキル基（好ましくは3-スルホプロピル、4-スルホブチル、3-メチル-3-スルホプロピル、2'-スルホベンジル）である。

【0044】

$Ma_8 \sim Ma_{11}$ はそれぞれメチン基を表わし、置換基を有していても良く（好ましい置換基の例は Za_1 及び Za_2 上の置換基の例と同じ）、置換基として好ましくはアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、アリール基、ニトロ基、ヘテロ環基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルホ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキルチオ基、シアノ基などが挙げられ、置換基としてより好ましくはアルキル基である。

$Ma_8 \sim Ma_{11}$ は無置換メチン基またはアルキル基（好ましくはC数1～6）置換メチン基であることが好ましく、より好ましくは無置換、エチル基置換、メチル基置換のメチン基である。

$Ma_8 \sim Ma_{11}$ は互いに連結して環を形成しても良く、形成する環として好ましくはシクロヘキセン環、シクロペンテン環、ベンゼン環、チオフェン環等が挙げられる。

【0045】

na^3 は0または1であり、好ましくは0である。

【0046】

ka^2 は0～8の整数を表わし、好ましくは0～4の整数を表し、より好ましくは2～4の整数を表す。

ka^2 が2以上の時、複数の Ma_{10} 、 Ma_{11} は同じでも異なってもよい。

【0047】

CIは電荷を中和するイオンを表わし、 y は電荷の中和に必要な数を表わす。

【0048】

本発明の2光子吸収化合物がオキソノール色素の時、好ましくは一般式(5)で表わされる。

【0049】

一般式(5)中、Za₅及びZa₆は各々5員または6員環を形成する原子群を表わし(好ましい例はZa₄と同じ)、これらは置換されても良く(好ましい置換基の例はZa₄上の置換基の例と同じ)、これらの複素環はさらに縮環されていてもよい。

Za₅及びZa₆から形成される環としてより好ましくは、2-ピラズロン-5-オン、ピラズリジン-3, 5-ジオン、ローダニン、インダン-1, 3-ジオン、チオフェン-3-オン、チオフェン-3-オン-1, 1-ジオキシド、1, 3-ジオキサン-4, 6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、クマリン-2, 4-ジオンであり、さらに好ましくはバルビツール酸、2-チオバルビツール酸であり、最も好ましくはバルビツール酸である。

【0050】

Ma₁₂~Ma₁₄は各々メチン基を表わし、置換基を有していても良く、(好ましい置換基の例はZa₅及びZa₆上の置換基の例と同じ)、置換基として好ましくはアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、アリール基、ニトロ基、ヘテロ環基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルホ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキルチオ基、シアノ基などが挙げられ、より好ましくはアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリール基、ヘテロ環基、カルバモイル基、カルボキシ基であり、さらに好ましくはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。

Ma₁₂~Ma₁₄は無置換メチン基であることが好ましい。

Ma₁₂~Ma₁₄は互いに連結して環を形成しても良く、形成する環として好ましくはシクロヘキセン環、シクロペンテン環、ベンゼン環、チオフェン環等が挙げられる。

【0051】

k a³は0から3までの整数を表わし、好ましくは0から2までの整数を表し、

より好ましくは1または2を表し、最も好ましくは2を表す。

ka^3 が2以上の時、 Ma_{12} 、 Ma_{13} は同じでも異なってもよい。

【0052】

CIは電荷を中和するイオンを表わし、 y は電荷の中和に必要な数を表わす。

【0053】

また、本発明の2光子吸収化合物は一般式(1)にて表されることも好ましい。

【0054】

一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に、水素原子または置換基を表し、置換基として好ましくは、アルキル基(好ましくはC数1~20、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 n -ペンチル、ベンジル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、3-メチル-3-スルホプロピル、2'-スルホベンジル、カルボキシメチル、5-カルボキシペンチル)、アルケニル基(好ましくはC数2~20、例えば、ビニル、アリル)、シクロアルキル基(好ましくはC数3~20、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル)、アリール基(好ましくはC数6~20、例えば、フェニル、2-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、3-メチルフェニル、1-ナフチル)、ヘテロ環基(好ましくはC数1~20、例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ)である。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 として好ましくは水素原子またはアルキル基である。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 のうちのいくつか(好ましくは2つ)が互いに結合して環を形成してもよい。特に、 R^1 と R^3 が結合して環を形成することが好ましく、その際カルボニル炭素原子と共に形成する環が6員環または5員環または4員環であることが好ましく、5員環または4員環であることがより好ましく、5員環であることが最も好ましい。

【0055】

一般式(1)において、 n および m はそれぞれ独立に0~4の整数を表し、好ましくは1~4の整数を表す。ただし、 n 、 m 同時に0となることはない。

n および m が 2 以上の場合、複数個の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同一でもそれぞれ異なってもよい。

【0056】

X^1 および X^2 は独立に、アリール基[好ましくはC数6～20、好ましくは置換アリール基（例えば置換フェニル基、置換ナフチル基、置換基の例として好ましくはMa₁～Ma₇の置換基と同じ）であり、より好ましくはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基が置換したアリール基を表し、さらに好ましくはアルキル基、アミノ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アシルアミノ基が置換したアリール基を表し、最も好ましくは4位にジアルキルアミノ基またはジアリールアミノ基が置換したフェニル基を表す。その際複数の置換基が連結して環を形成しても良く、形成する好ましい環としてジュロリジン環が挙げられる。]、ヘテロ環基（好ましくはC数1～20、好ましくは3～8員環、より好ましくは5または6員環、例えばピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリル、インドリル、カルバゾリル、フェノチアジノ、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ、より好ましくはインドリル、カルバゾリル、ピロリル、フェノチアジノ。ヘテロ環は置換していても良く、好ましい置換基は前記アリール基の際の例と同じ）、または一般式(2)で表される基を表す。

【0057】

一般式(2)中、 R^5 は水素原子または置換基（好ましい例は R^1 ～ R^4 と同じ）を表し、好ましくは水素原子またはアルキル基であり、より好ましくは水素原子である。

R^6 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはヘテロ環基（これらの置換基の好ましい例は R^1 ～ R^4 と同じ）を表し、好ましくはアルキル基（好ましくはC数1～6のアルキル基）である。

【0058】

Z^1 は5または6員環を形成する原子群を表す。

形成されるヘテロ環として好ましくは、インドレニン環、アザインドレニン環、ピラゾリン環、ベンゾチアゾール環、チアゾール環、チアゾリン環、ベンゾオ

キサゾール環、オキサゾール環、オキサゾリン環、ベンゾイミダゾール環、イミダゾール環、チアジアゾール環、キノリン環、ピリジン環であり、より好ましくはインドレニン環、アザインドレニン環、ピラゾリン環、ベンゾチアゾール環、チアゾール環、チアゾリン環、ベンゾオキサゾール環、オキサゾール環、オキサゾリン環、ベンゾイミダゾール環、チアジアゾール環、キノリン環であり、最も好ましくは、インドレニン環、アザインドレニン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイミダゾール環である。

Z¹ により形成されるヘテロ環は置換基を有しても良く（好ましい置換基の例はZa₁、Za₂上の置換基の例と同じ）、置換基としてより好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、カルボキシル基、スルホ基、アルコキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基である。

【0059】

X¹ およびX² として好ましくはアリール基または一般式（2）で表される基で表され、より好ましくは4位にジアルキルアミノ基またはジアリールアミノ基が置換したアリール基または一般式（2）で表される基で表される。

【0060】

本発明の2光子吸収化合物は水素結合性基を分子内に有することも好ましい。ここで水素結合性基とは、水素結合における水素を供与する基または水素を受容する基を表し、そのどちらの性質も有している基がより好ましい。

また本発明の水素結合性基を有する化合物は溶液または固体状態にて水素結合性基同士の相互作用により会合的相互作用することが好ましく、分子内相互作用でも分子間相互作用でも良いが、分子間相互作用である方がより好ましい。

【0061】

本発明の水素結合性基としては、好ましくは、-COOH、-CONHR¹¹、-SO₃H、-SO₂NHR¹²、-P(O)(OH)OR¹³、-OH、-SH、-NHR¹⁴、-NHCOR¹⁵、-NR¹⁶C(O)NHR¹⁷のいずれかで表される。ここで、R¹¹、R¹²はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基（好ましくは炭素原子数（以下C数という）1～20、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n-ペンチル、ベンジル、3-スルホプロピル、4-

スルホブチル、カルボキシメチル、5-カルボキシペンチル)、アルケニル基(好ましくはC数2~20、例えば、ビニル、アリル)、アリール基(好ましくはC数6~20、例えば、フェニル、2-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、3-メチルフェニル、1-ナフチル)、ヘテロ環基(好ましくはC数1~20、例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ)、 $-COR^{18}$ または $-SO_2R^{19}$ を表し、 $R^{13} \sim R^{19}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す(以上好ましい例は R^{11} 、 R^{12} と同じ)。

【0062】

R^{11} として好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、 $-COR^{18}$ 基、 $-SO_2R^{19}$ 基を表し。その際 R^{18} 、 R^{19} としてはアルキル基またはアリール基が好ましい。

R^{11} としてより好ましくは水素原子、アルキル基、 $-SO_2R^{19}$ 基を表し、最も好ましくは水素原子を表す。

R^{12} として好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、 $-COR^{18}$ 基、 $-SO_2R^{19}$ 基を表し。その際 R^{18} 、 R^{19} としてはアルキル基またはアリール基が好ましい。

R^{12} としてより好ましくは水素原子、アルキル基、 $-COR^{18}$ 基を表し、最も好ましくは水素原子を表す。

R^{13} として好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基を表し、より好ましくは水素原子を表す。

R^{14} として好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基を表す。

R^{15} として好ましくはアルキル基、アリール基を表す。

R^{16} として好ましくは水素原子を表し、 R^{17} として好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基を表す。

【0063】

水素結合性基としてより好ましくは、 $-COOH$ 、 $-CONHR^{11}$ 、 $-SO_2NHR^{12}$ 、 $-NHCOR^{15}$ 、 $-NR^{16}C(O)NHR^{17}$ のいずれかであり、さらに好ましくは $-COOH$ 、 $-CONHR^{11}$ 、 $-SO_2NHR^{12}$ のいずれかであり

、最も好ましく $-COOH$ 、 $-CONH_2$ のいずれかである。

【0064】

本発明の2光子吸収化合物はモノマー状態で用いても良いが、会合状態で用いても良い。

ここで、色素発色団同士が特定の空間配置に、共有結合又は配位結合、あるいは種々の分子間力（水素結合、ファン・デル・ワールス力、クーロン力等）などの結合力によって固定されている状態を、一般的に会合（又は凝集）状態と称している。

本発明の2光子吸収化合物は、分子間会合状態で用いても、2光子吸収を行うクロモフォアを分子内に2個以上有し、それらが分子内会合状態にて2光子吸収を行う状態で用いても良い。

【0065】

参考のため、以下に会合体の説明を行う。会合体については、例えばジェイムス（James）編「ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス」（The Theory of the Photographic Process）第4版、マクミラン出版社、1977年、第8章、第218～222頁、及び小林孝嘉著「J会合体（J-Aggregates）」ワールド・サイエンティフィック・パブリッシング社（World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.）、1996年刊）などに詳細な説明がなされている。

モノマーとは単量体を意味する。会合体の吸収波長の観点では、モノマー吸収に対して、吸収が短波長にシフトする会合体をH会合体（2量体は特別にダイマーと呼ぶ）、長波長にシフトする会合体をJ会合体と呼ぶ。

【0066】

会合体の構造の観点では、レンガ積み会合体において、会合体のずれ角が小さい場合はJ会合体と呼ばれるが、ずれ角が大きい場合はH会合体と呼ばれる。レンガ積み会合体については、ケミカル・フィジックス・レター（Chemical Physics Letters）、第6巻、第183頁（1970年）に詳細な説明がある。また、レンガ積み会合体と同様な構造を持つ会合体として梯子または階段構造の会合体がある。梯子または階段構造の会合体については、Ze

itschrift für Physikalische Chemie, 第49巻、第324頁、(1941年)に詳細な説明がある。

【0067】

また、レンガ積み会合体以外を形成するものとして、矢はず (Herring bone) 構造をとる会合体 (矢はず会合体と呼ぶことができる) などが知られている。

矢はず (Herring bone) 会合体については、チャールズ・ライヒ (Charles Reich) 著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Photographic Science and Engineering) 第18巻、第3号、第335頁 (1974年) に記載されている。矢はず会合体は、会合体に由来する2つの吸収極大を持つ。

【0068】

会合状態を取っているかどうかは、前記の通りモノマー状態からの吸収 (吸収 λ_{\max} 、 ϵ 、吸収形) の変化により確認することができる。

本発明の化合物は会合により短波長化 (H会合) しても長波長化 (J会合) してもその両方でもいずれでも良いが、J会合体を形成することがより好ましい。

【0069】

化合物の分子間会合状態は様々な方法に形成することができる。

例えば溶液系では、ゼラチンのようなマトリックスを添加した水溶液 (例えばゼラチン0.5wt%・化合物 10^{-4} M水溶液)、KClのような塩を添加した水溶液 (例えばKCl5%・化合物 2×10^{-3} M水溶液) に化合物を溶かす方法、良溶媒に化合物を溶かしておいて後から貧溶媒を加える方法 (例えばDMF-水系、クロロホルム-トルエン系等) 等が挙げられる。

また膜系では、ポリマー分散系、アモルファス系、結晶系、LB膜系等の方法が挙げられる。

さらに、バルクまたは微粒子 ($\mu\text{m} \sim \text{nm}$ サイズ) 半導体 (例えばハロゲン化銀、酸化チタン等)、バルクまたは微粒子金属 (例えば金、銀、白金等) に吸着、化学結合、または自己組織化させることにより分子間会合状態を形成させることもできる。カラー銀塩写真における、ハロゲン化銀結晶上のシアニン色素 J 会

合吸着による分光増感はこの技術を利用したものである。

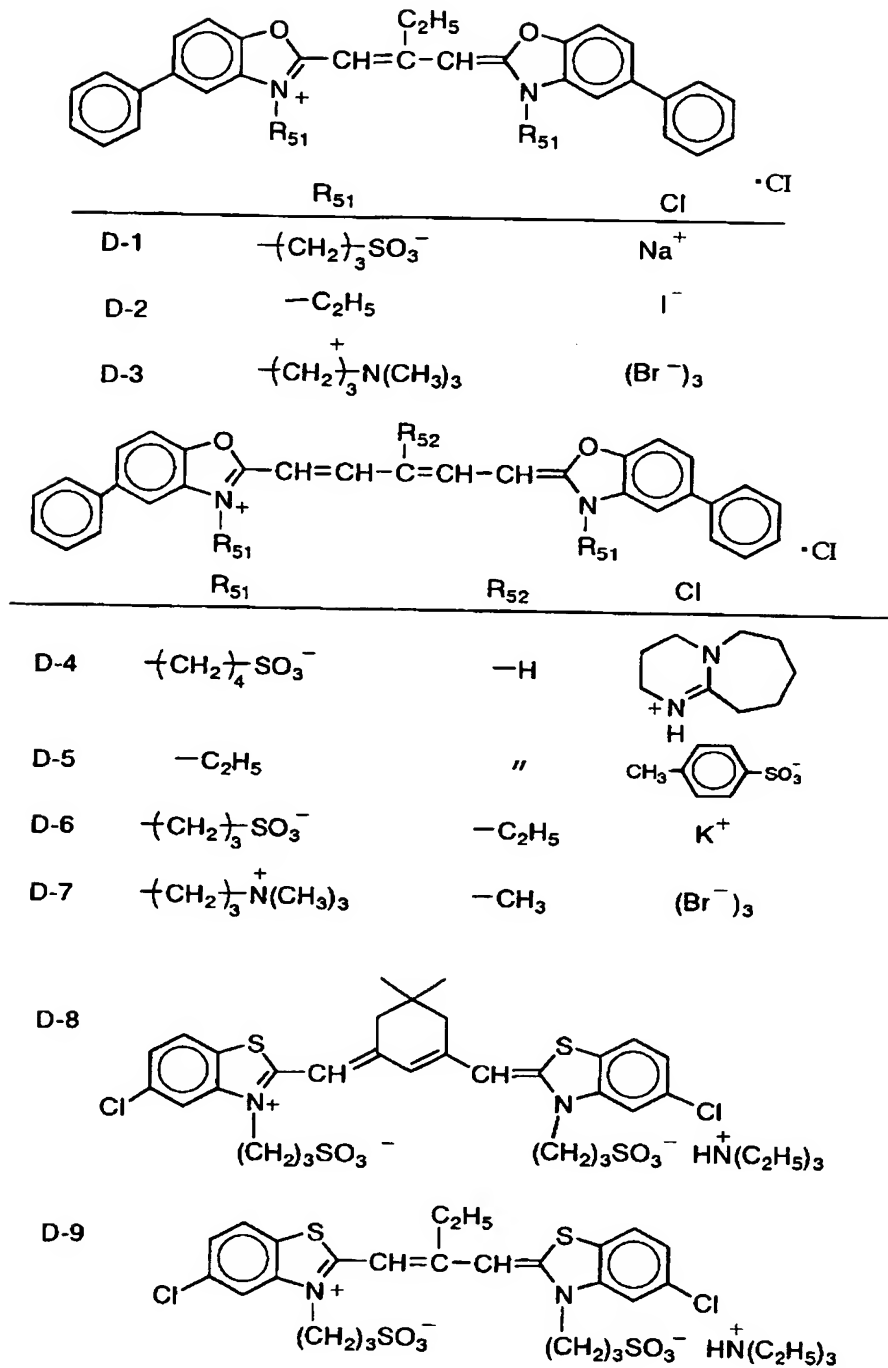
分子間会合に関与する化合物数は2個であっても、非常に多くの化合物数であっても良い。

【0070】

以下に、本発明で用いられる2光子吸収化合物の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0071】

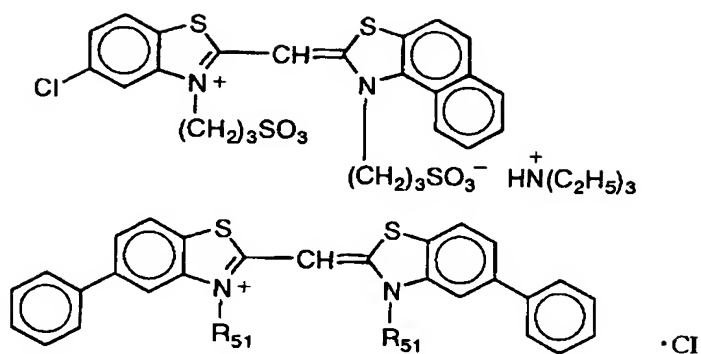
【化 4】



【0072】

【化5】

D-10

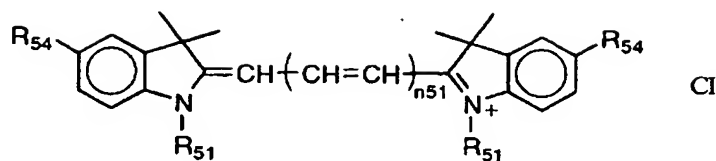


	R_{51}	Cl
D-11	$(CH_2)_3SO_3^-$	$HN(C_2H_5)_3^+$
D-12	$-C_2H_5$	$CH_3-C_6H_4-SO_3^-$
D-13	$(CH_2)_4NH-C(=NH_2)-NH_2^+$	$(Br^-)_3$

	R_{51}	R_{53}	n_{51}	Cl
D-14	$(CH_2)_3SO_3^-$	$-Cl$	1	Na^+
D-15	$-C_2H_5$	"	1	I^-
D-16	$(CH_2)_4SO_3^-$	$-CF_3$	"	K^+
D-17	"	$-CN$	"	$HN(C_2H_5)_3^+$
D-18	"	$-Cl$	2	
D-19	$(CH_2)_3SO_3^-$	$-CN$	"	"
D-20	$-C_2H_5$	"	"	$CH_3-C_6H_4-SO_3^-$

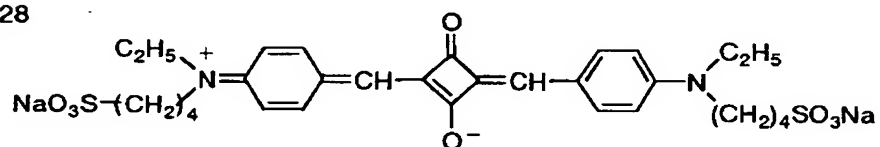
【0073】

【化 6】

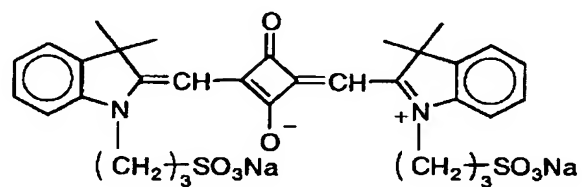


	R ₅₁	R ₅₂	n ₅₁	Cl
D-21	$-(CH_2)_3SO_3^-$	-H	1	
D-22	-C ₄ H ₉	-COOH	"	
D-23	-CH ₃	-H	2	I ⁻
D-24	$-(CH_2)_3SO_3^-$	-COOH	"	Na ⁺
D-25	$-(CH_2)_4SO_3^-$	-H	3	K ⁺
D-26	$-(CH_2)_3SO_3^-$	-COOH	"	"
D-27	-CH ₃	-CONH ₂	"	

D-28

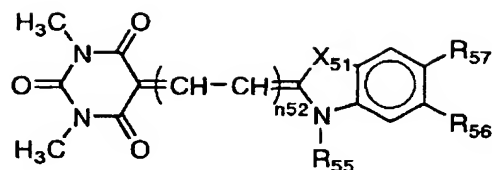


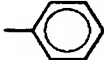
D-29

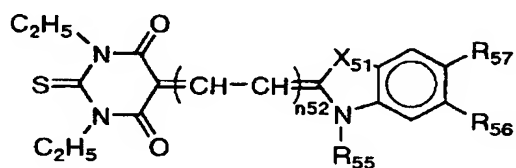


【0074】

【化 7】



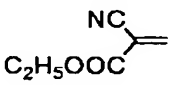
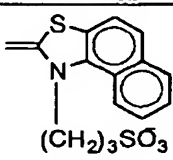
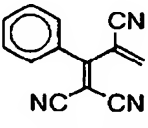
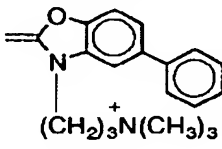
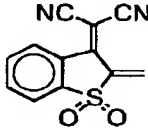
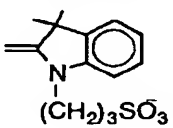
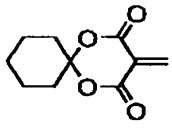
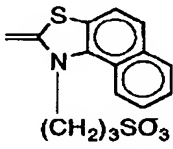
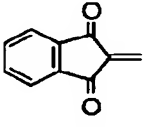
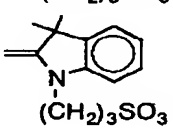
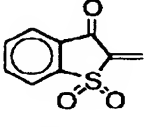
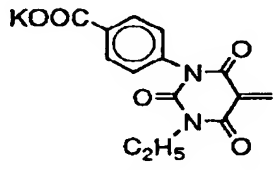
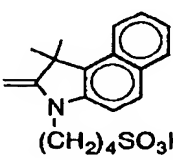
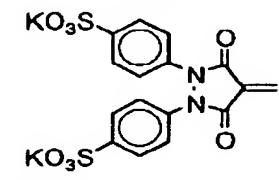
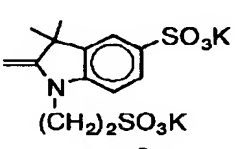
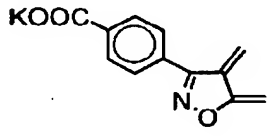
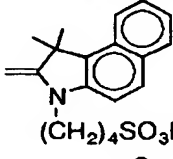
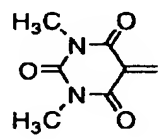
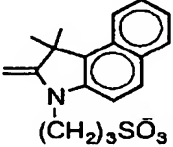
	R ₅₅	R ₅₆	R ₅₇	X ₅₁	n ₅₂
D-30	$\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{SO}_3^-\text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	-Cl	-H	-O-	1
D-31	-C ₂ H ₅	-H	-COOH	"	2
D-32	$\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$		-H	"	"
D-33	$\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{SO}_3^-\text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	-CH ₃	-CH ₃	-S-	"
D-34	$\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{SO}_3^-\text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	-H	-H	-C(CH ₃) ₂ -	"
D-35	-CH ₃	"	"	"	"
D-36	$\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{SO}_3\text{Na}$	"	-COOH	"	"
D-37	-CH ₃	"	-CONH ₂	"	"
D-38	$\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{SO}_3^-\text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	"	-H	"	3



	R ₅₅	R ₅₆	R ₅₇	X ₅₁	n ₅₂
D-39	$\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{SO}_3^-\text{HN(C}_2\text{H}_5\text{)}_3^+$	-Cl	-H	-S-	1
D-40	-C ₂ H ₅	-H	-CONH ₂	-O-	2
D-41	$\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{SO}_3^-\text{HN(C}_2\text{H}_5\text{)}_3^+$	-CH ₃	-CH ₃	-S-	"
D-42	$\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{SO}_3^-\text{HN(C}_2\text{H}_5\text{)}_3^+$	-H	-H	-C(CH ₃) ₂ -	"
D-43	$\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{SO}_3\text{Na}$	"	-COOH	"	"
D-44	-CH ₃	"	-CONH ₂	"	"
D-45	"	"	"	"	3

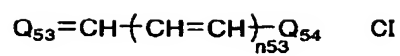
【 0 0 7 5 】

【化 8】

	Q_{51}	Q_{52}	n_{51}
	$Q_{51}-CH-CH=Q_{52}$		
D-46			2
D-47			1
D-48			1
D-49			2
D-50			2
D-51		"	2
D-52			3
D-53			3
D-54			3
D-55			2

【0076】

【化 9】

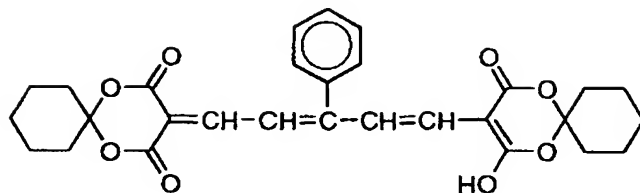


	Q_{53}	Q_{54}	n_{53}	Cl
D-56			2	H^+
D-57			1	
D-58	"	"	2	$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$
D-59			2	H^+
D-60			1	$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$
D-61			2	H^+
D-62			2	$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$
D-63			2	"
D-64			2	H^+

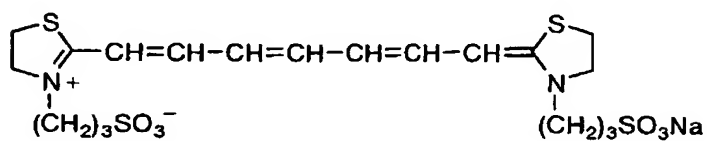
【0077】

【化10】

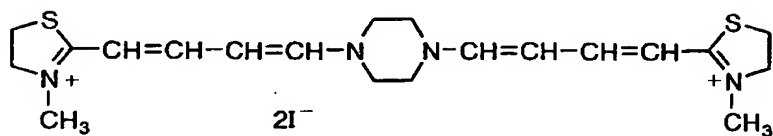
D-65



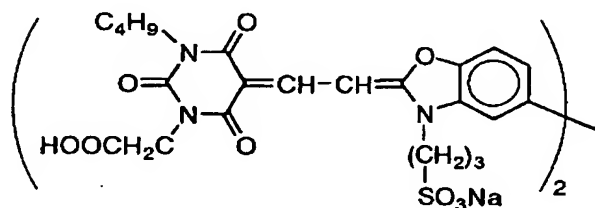
D-66



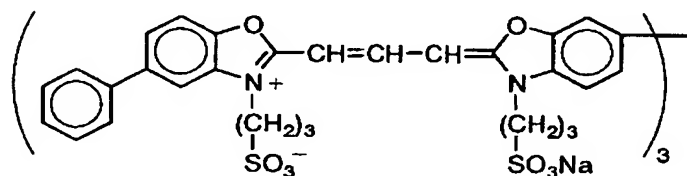
D-67



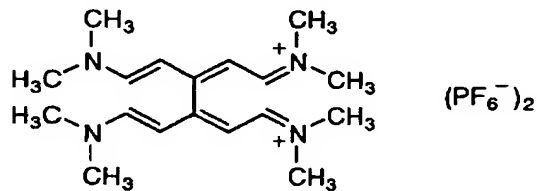
D-68



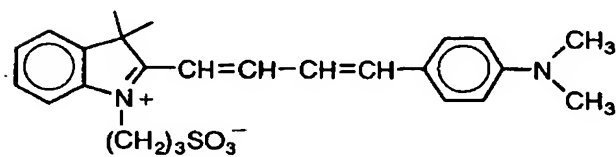
D-69



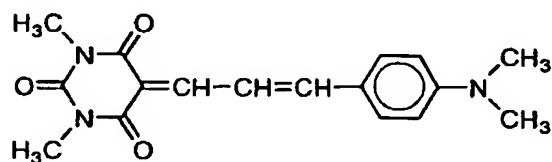
D-70



D-71

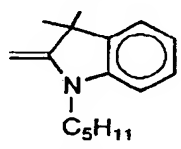
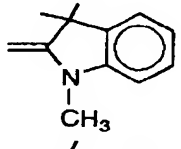
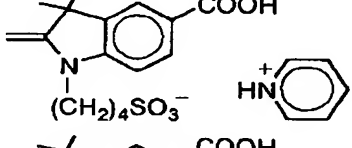
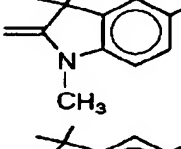
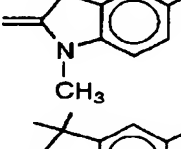
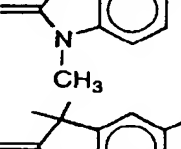
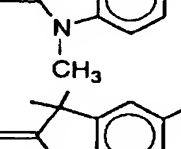
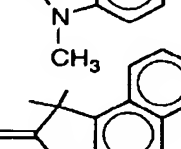
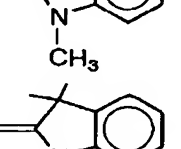
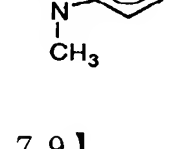


D-72



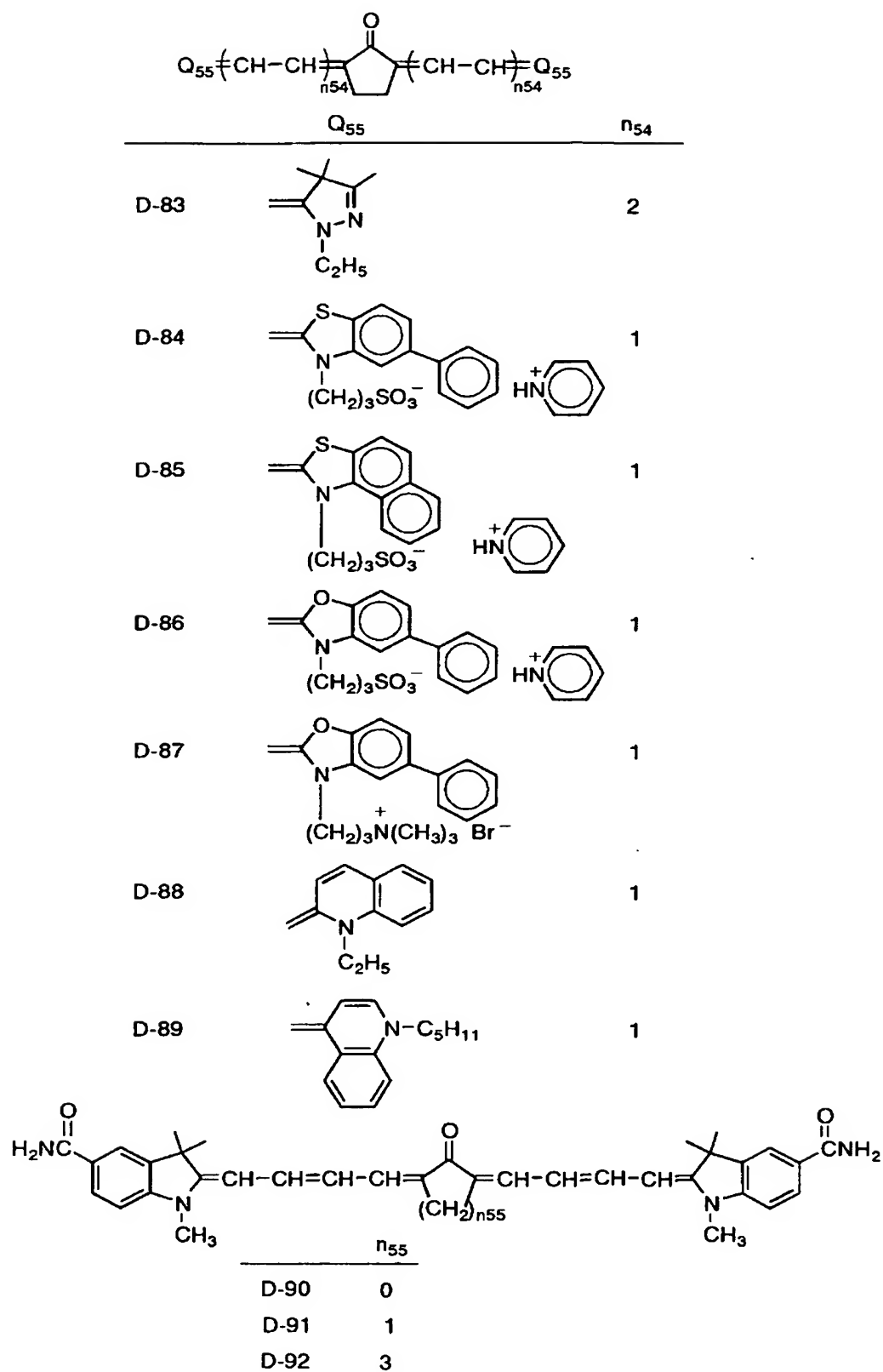
【0078】

【化 11】

$Q_{55} \left(\text{CH} - \underset{\text{n}_{54}}{\text{CH}} \right)_n \text{C}(=\text{O}) \text{C}(\text{CH}_3)_2 \left(\text{CH} - \underset{\text{n}_{54}}{\text{CH}} \right)_m Q_{55}$		
	Q_{55}	n_{54}
D-73		2
D-74		1
D-75		1
D-76		2
D-77		2
D-78		2
D-79		2
D-80		2
D-81		2
D-82		2

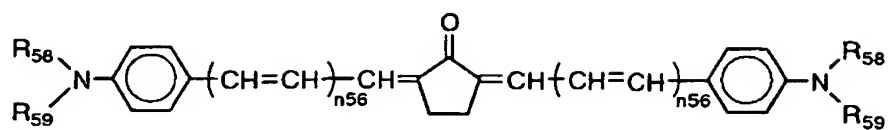
【0079】

【化 1 2】

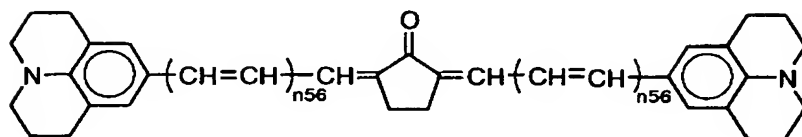


【0080】

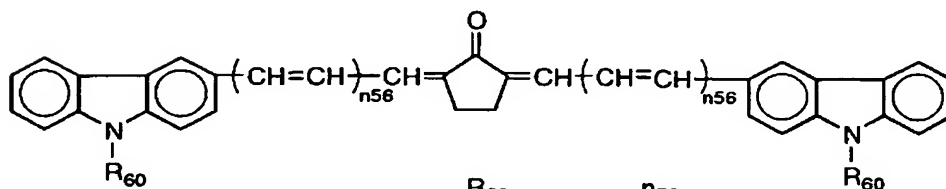
【化 13】



	R ₅₈	R ₅₉	n ₅₆
D-93	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	0
D-94	-CH ₃	-CH ₃	1
D-95	"	-(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	4
D-96	"	-CH ₃	2
D-97	"	-COOH	"
D-98	"	-CH ₃	3
D-99			2



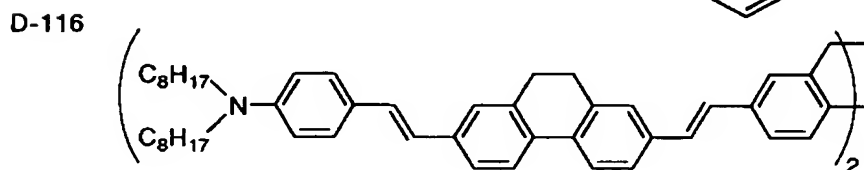
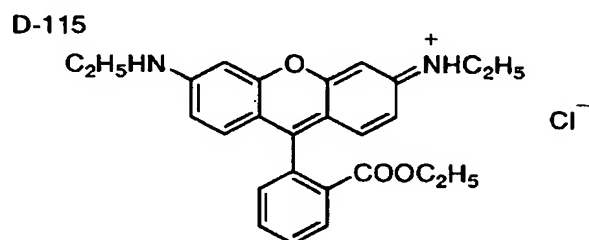
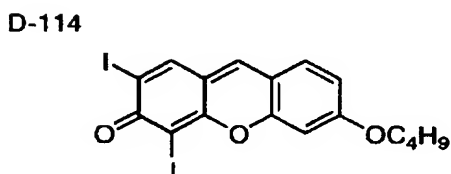
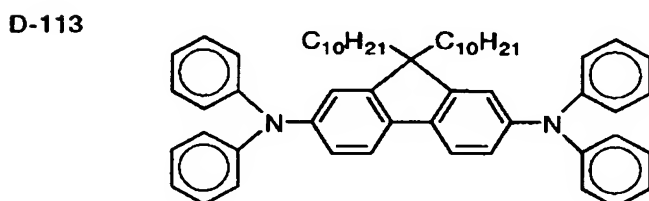
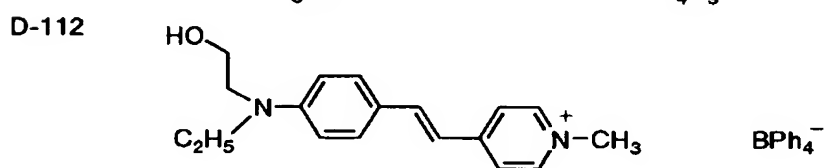
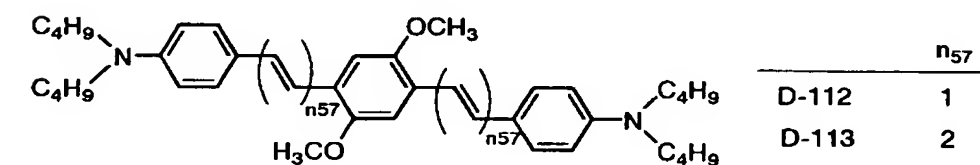
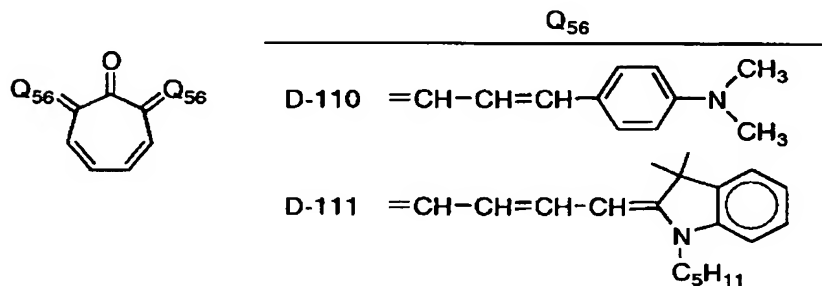
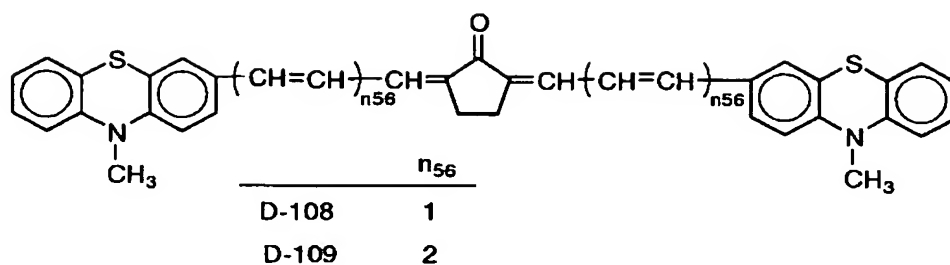
	n ₅₆
D-100	1
D-101	2
D-102	3



	R ₆₀	n ₅₆
D-103	-C ₂ H ₅	0
D-104	"	1
D-105	"	2
D-106	-CH ₂ COOH	"
D-107	-(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	"

【0081】

【化 14】



【0082】

次に本発明の 2 光子吸収重合性組成物における重合開始剤について説明する。

本発明の重合開始剤とは、非共鳴 2 光子吸収により生じた 2 光子吸収化合物の励起状態からエネルギー移動または電子移動（電子を与えるまたは電子を受ける）を行うことによりラジカルまたは酸（ブレンステッド酸またはルイス酸）を発生し、重合性化合物の重合を開始することができる化合物のことである。

本発明の重合開始剤は好ましくは、ラジカルを発生して重合性化合物のラジカル重合を開始することができるラジカル重合開始剤と、ラジカルを発生することなく酸のみ発生して重合性化合物のカチオン重合のみを開始することができるカチオン重合開始剤と、ラジカル及び酸を両方発生して、ラジカル及びカチオン重合両方を開始することができる重合開始剤のいずれかである。

【0083】

本発明の重合開始剤としては好ましくは、以下の 14 個の系が挙げられる。なお、これらの重合開始剤は、必要に応じて任意の比率で 2 種以上の混合物として用いてもよい。

【0084】

- 1) 有機過酸化物系重合開始剤
- 2) ビスイミダゾール系重合開始剤
- 3) トリハロメチル置換トリアジン系重合開始剤
- 4) ジアゾニウム塩系重合開始剤
- 5) スルホニウム塩系重合開始剤
- 6) ホウ酸塩系重合開始剤
- 7) ジアリールヨードニウム有機ホウ素錯体系重合開始剤
- 8) スルホニウム有機ホウ素錯体系重合開始剤
- 9) カチオン性 2 光子吸収化合物有機ホウ素錯体系重合開始剤
- 10) アニオン性 2 光子吸収化合物オニウム塩錯体系重合開始剤
- 11) 金属アレーン錯体系重合開始剤
- 12) スルホン酸エステル系重合開始剤

【0085】

以下に好ましい上記の系について具体的に説明していく。

【0086】

1) 有機過酸化物系重合開始剤

【0087】

好ましい例としては、ベンゾイルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、特開昭59-189340号公報および特開昭60-76503号公報記載の3, 3', 4, 4'-テトラ (*t*-ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノンなどが挙げられる。

【0088】

2) ビスイミダゾール系重合開始剤

【0089】

ビスイミダゾール系重合開始剤にて好ましいのは、ビス (2,4,5-トリフェニル) イミダゾール誘導体であり、例えばビス (2, 4, 5-トリフェニル) イミダゾール、2- (o-クロロフェニル) -4,5-ビス (m-メトキシフェニル) -イミダゾールダイマー (CDM-HABI)、1,1'-ビイミダゾール、2,2'-ビス (o-クロロフェニル) -4,4' 5,5' -テトラフェニル (o-Cl-HABI)、1H-イミダゾール、2,5-ビス (o-クロロフェニル) -4- [3,4-ジメトキシフェニル] -ダイマー (TCTM-HABI) などが挙げられる。

【0090】

ビスイミダゾール系重合開始剤は水素供与体と共に用いられることが好ましい。水素供与体として好ましくは、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、4-メチル-4H-1,2,4-トリアゾール-3-チオール、などが挙げられる。

【0091】

3) トリハロメチル置換トリアジン系重合開始剤

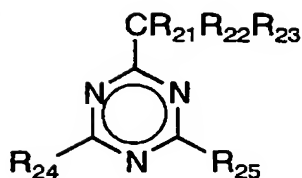
【0092】

トリハロメチル置換トリアジン系重合開始剤は好ましくは以下の一般式 (11) にて表される。

【0093】

【化 15】

一般式(11)



【0094】

一般式(11)中、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} はそれぞれ独立にハロゲン原子を表し、好ましくは塩素原子を表す。 R_{24} 、 R_{25} はそれぞれ独立に水素原子、 $-CR_{21}R_{22}R_{23}$ 、置換基を表す(好ましい例は Za^1 上の置換基と同じ)。 R_{24} は好ましくは $-CR_{21}R_{22}R_{23}$ を、より好ましくは $-CCl_3$ 基を表し、 R_{25} は好ましくは、 $-CR_{21}R_{22}R_{23}$ 、アルキル基、アルケニル基、アリール基である。

【0095】

トリハロメチル置換トリアジン系重合開始剤の具体例としては、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4'-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4'-トリフルオロメチルフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(p-メトキシフェニルビニル)-1,3,5-トリアジン、2-(4'-メトキシ-1'-ナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジンなどが例示される。好ましい例として、英国特許1388492号および特開昭53-133428号公報記載の化合物も挙げられる。

【0096】

4) ジアゾニウム塩系重合開始剤

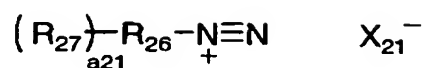
【0097】

ジアゾニウム塩系重合開始剤は好ましくは以下の一般式(12)にて表される。

【0098】

【化 16】

一般式(12)



【0099】

R₂₆はアリール基またはヘテロ環基を表し（以上好ましい例はZa¹上の置換基と同じ）、好ましくはアリール基であり、より好ましくはフェニル基である。

R₂₇は置換基を表し（好ましい例はZa¹上の置換基と同じ）、a₂₁は0～5の整数を表し、好ましくは0～2の整数を表す。a₂₁が2以上の時、複数のR₂₇は同じでも異なっても良く、互いに連結して環を形成しても良い。

X₂₁⁻は、HX₂₁がpKa 4以下（水中、25℃）、好ましくは3以下、より好ましくは2以下の酸となる陰イオンで、好ましくは例えば、クロリド、ブロミド、ヨージド、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロアンチモネート、パークロレート、トリフルオロメタンスルホネート、9, 10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネート、メタンスルホレート、ベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トシレートなどである。

【0100】

ジアゾニウム系重合開始剤の具体例としては例えば、ベンゼンジアゾニウム、4-メトキシジアゾニウム、4-メチルジアゾニウムの上記X₂₁⁻塩などが挙げられる。

【0101】

5) スルホニウム塩系重合開始剤

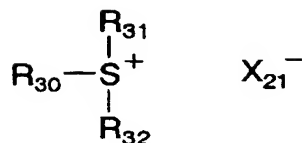
【0102】

スルホニウム塩系重合開始剤は好ましくは以下の一般式(13)にて表される。

【0103】

【化 17】

一般式(13)



【0104】

一般式(13)中、 X_{21}^- は一般式(12)と同義である。 R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、ヘテロ環基(以上好ましい例は Za^1 上の置換基と同じ)を表し、好ましくは、アルキル基、フェナシル基、アリール基を表す。

【0105】

スルホニウム塩系重合開始剤の具体例としては、トリフェニルスルホニウム、ジフェニルフェナシルスルホニウム、ジメチルフェナシルスルホニウム、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム、4-ターシャリーブチルトリフェニルスルホニウム、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム、4-チオフェニルトリフェニルスルホニウムなどのスルホニウム塩のクロリド、ブロミド、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロアンチモネート、パークロレート、トリフルオロメタンスルホネート、9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネート、メタンスルホレート、ベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トシレート塩などが例示される。

【0106】

8)ホウ酸塩系重合開始剤

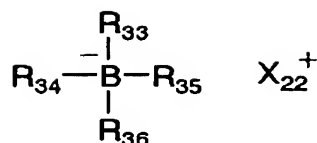
【0107】

ホウ酸塩系重合開始剤は好ましくは以下の一般式(14)にて表される。

【0108】

【化 18】

一般式(14)



【0109】

一般式(14)中、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} はそれぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アリール基を表し（以上好ましい例は Za^1 上の置換基と同じ）、好ましくはアルキル基またはアリール基である。ただし、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} の全てが同時にアリール基となることはない。 X_{22}^{+} は陽イオンを表す。

より好ましくは R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} はアリール基であり、 R_{36} がアルキル基であり、最も好ましくは R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} はフェニル基であり、 R_{36} は n -ブチル基である。

【0110】

ホウ酸塩系重合開始剤の具体例としては、テトラブチルアンモニウム n -ブチルトリフェニルボレート、テトラメチルアンモニウム sec -ブチルトリフェニルボレートなどが挙げられる。

【0111】

7) ジアリールヨードニウム有機ホウ素錯体系重合開始剤

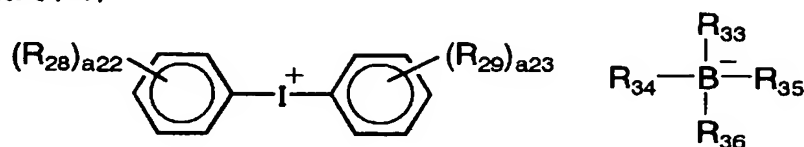
【0112】

ジアリールヨードニウム有機ホウ素錯体塩系重合開始剤は好ましくは以下の一般式(15)にて表される。

【0113】

【化 19】

一般式(15)



【0114】

一般式(15)中、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} は一般式(14)と同義である。 R_{28} 、 R_{29} はそれぞれ独立に置換基を表し(好ましい例は Za^1 上の置換基と同じ)、好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基を表す。

a_{22} 、 a_{23} はそれぞれ独立に0～5の整数を表し、好ましくは0～1の整数を表す。 a_{22} 、 a_{23} がそれぞれ2以上の時、複数の R_{28} 、 R_{29} は同じでも異なっても良く、互いに連結して環を形成しても良い。

【0115】

ジアリールヨードニウム部分の具体例としては、ジフェニルヨードニウム、4,4'-ジクロロジフェニルヨードニウム、4,4'-ジメトキシジフェニルヨードニウム、4,4'-ジメチルジフェニルヨードニウム、4,4'-*t*-ブチルジフェニルヨードニウム、3,3'-ジニトロジフェニルヨードニウム、フェニル(*p*-メトキシフェニル)ヨードニウム、ビス(*p*-シアノフェニル)ヨードニウムが挙げられる。

また、「マクロモレキュールズ(Macromolecules)」、第10巻、p1307(1977年)に記載の化合物、特開昭58-29803号公報、特開平1-287105号公報、特願平3-5569号に記載されているようなジアリールヨードニウム部分も挙げられる

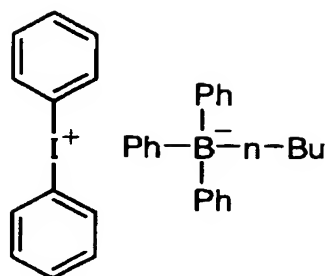
【0116】

ジアリールヨードニウム有機ホウ素錯体塩系重合開始剤の具体例としては以下に示すI-1～I-3が挙げられる。

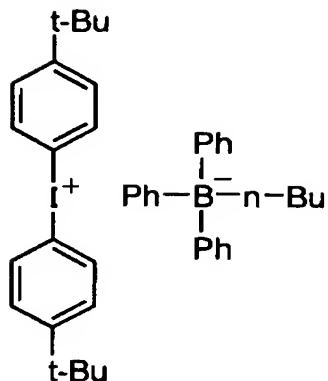
【0117】

【化 20】

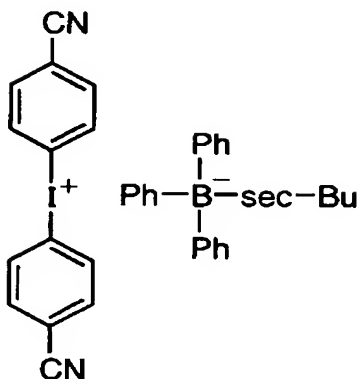
I-1



I-2



I-3



【0118】

さらに、特開平 3-704 号公報記載のジフェニルヨードニウム（*n*-ブチル）トリフェニルボレートなどのヨードニウム有機ホウ素錯体も好ましい例として挙げられる。

【0119】

8) スルホニウム有機ホウ素錯体系重合開始剤

【0120】

スルホニウム有機ホウ素錯体塩系重合開始剤は好ましくは以下の一般式（16）にて表される。

【0121】

【化 2 1】

一般式(16)



【0 1 2 2】

一般式(16)中、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} は一般式(14)と同義である。 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基であり(以上好ましい例は Za^1 上の置換基に同じ)、より好ましくはアルキル基、フェナシル基、アリール基、アルケニル基である。 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} は互いに連結して環を形成しても良い。 R_{40} は酸素原子もしくは孤立電子対を表す。

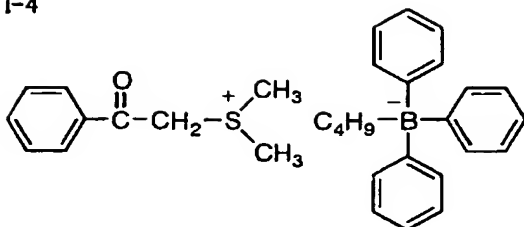
【0 1 2 3】

スルホニウム有機ホウ素錯体塩系重合開始剤の具体例としては以下に示すI-4～I-10が挙げられる。

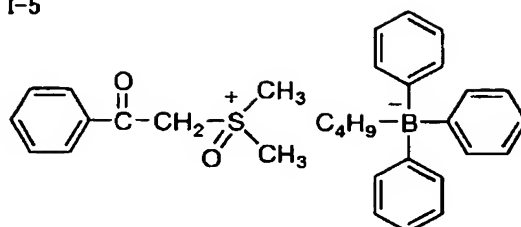
【0 1 2 4】

【化 2 2】

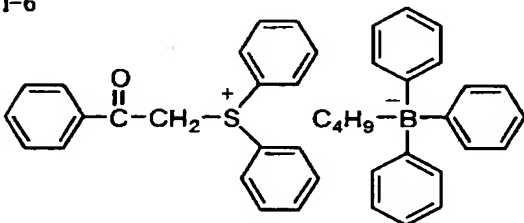
I-4



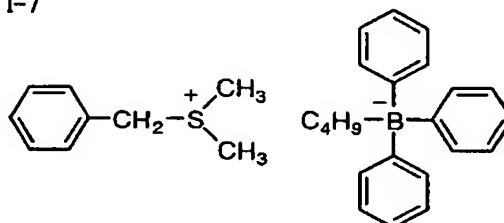
I-5



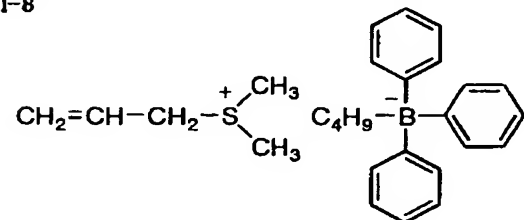
I-6



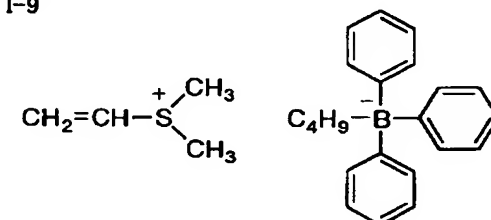
I-7



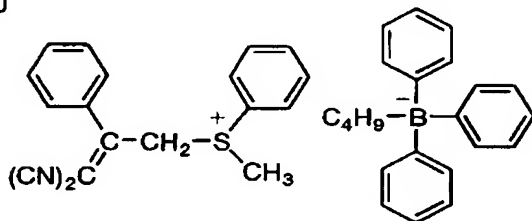
I-8



I-9



I-10



【0 1 2 5】

さらに、特開平5-255347号、特開平5-213861号記載のスルホニウム有機ホウ素錯体も好ましい例として挙げられる。

【0 1 2 6】

9) カチオン性2光子吸収化合物有機ホウ素錯体系重合開始剤

【0 1 2 7】

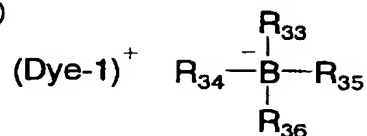
本発明の重合開始剤がカチオン性2光子吸収化合物有機ホウ素錯体系重合開始剤の場合は、そのカチオン性2光子吸収化合物が本発明の2光子吸収化合物の役割を行っても良い。

カチオン性 2 光子吸収化合物有機ホウ素錯体系重合開始剤は好ましくは一般式 (17) にて表される。

【0128】

【化 23】

一般式 (17)



【0129】

一般式 (17) 中、(Dye-1)⁺ は非共鳴 2 光子吸収を行いかつカチオン性の化合物であり、好ましい例としては先述した通りである。R₃₃、R₃₄、R₃₅、R₃₆ は一般式 (14) と同義である。

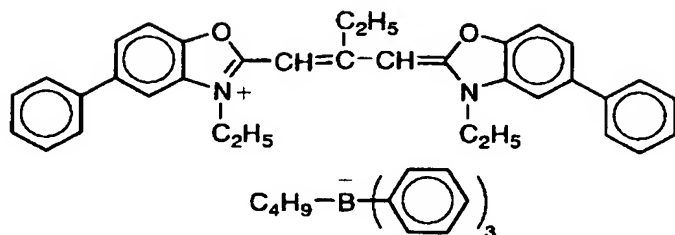
【0130】

カチオン性 2 光子吸収化合物有機ホウ素錯体系重合開始剤の具体例としては例えば、以下に示す I-11、I-12、I-13、I-14 等が挙げられる。

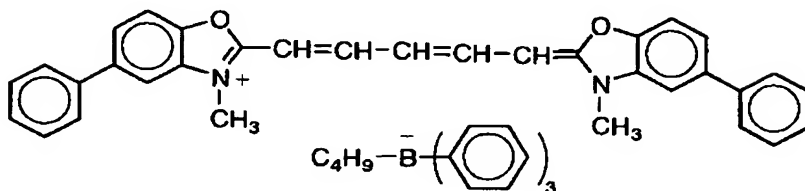
【0131】

【化 2 4】

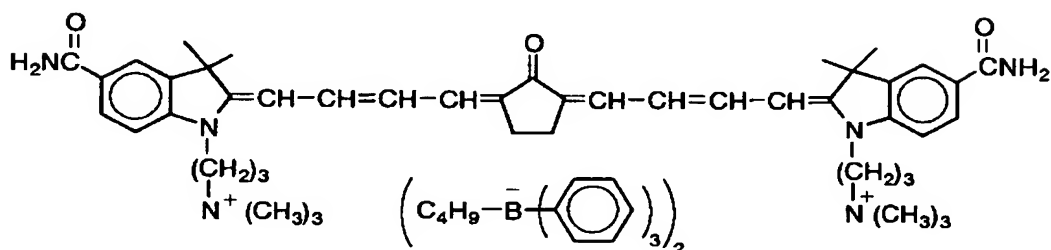
I-11



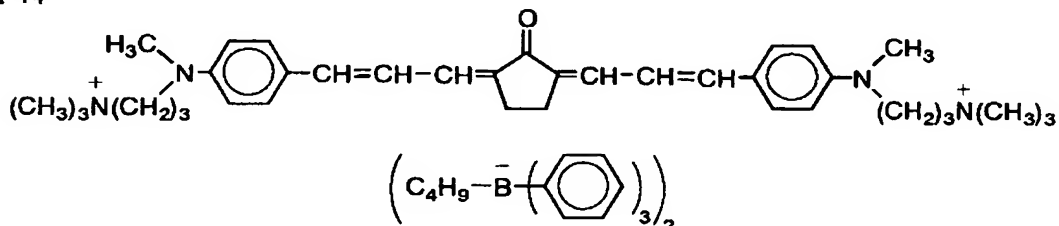
I-12



I-13



I-14



【0132】

また、特開昭 62-143044 号、62-150242 号公報に記載の陽イオン染料-ボレート陰イオン錯体も具体例として挙げられる。

【0133】

10) アニオン性 2 光子吸収化合物オニウム塩錯体系重合開始剤

【0134】

本発明の重合開始剤がアニオン性 2 光子吸収化合物オニウム塩錯体系重合開始剤の場合は、そのアニオン性 2 光子吸収化合物が本発明の 2 光子吸収化合物の役割を行っても良い。

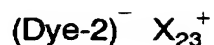
アニオン性 2 光子吸収化合物有機ホウ素錯体系重合開始剤は好ましくは一般式

(18) にて表される。

【0135】

【化25】

一般式(18)



【0136】

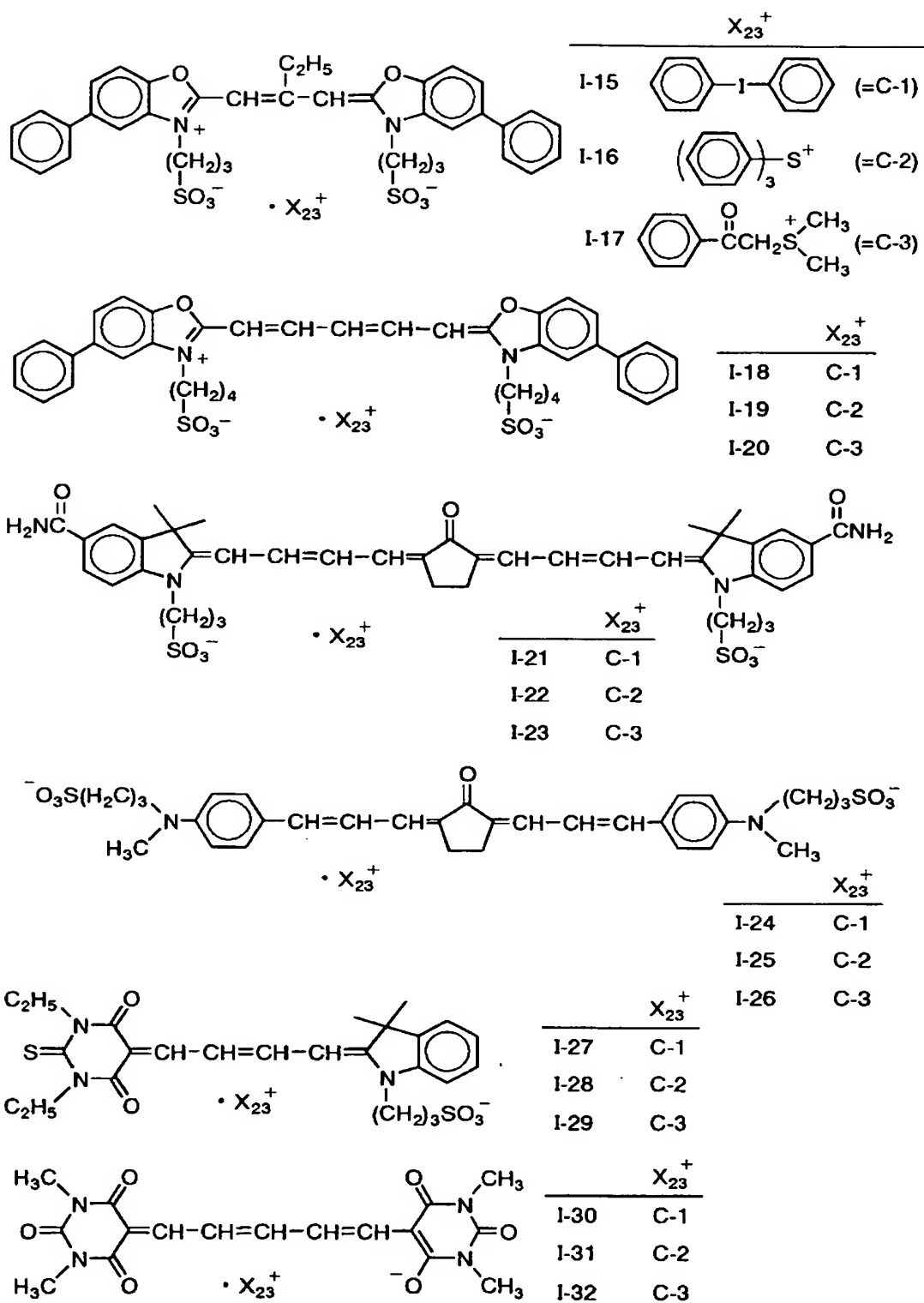
一般式(18)中、(Dye-2)⁻は非共鳴2光子吸収を行いかつアニオン性の化合物であり、好ましい例としては先述した通りである。X₂₃⁺は一般式(12)のジアゾニウム塩のカチオン部分、一般式(15)のジアリールヨードニウム有機ホウ素錯体塩のカチオン部分、一般式(13)のスルホニウム塩のカチオン部分を表し(いずれも好ましい例は先述した通り)、好ましくは一般式(15)のジアリールヨードニウム有機ホウ素錯体塩のカチオン部分または一般式(13)のスルホニウム塩のカチオン部分である。

【0137】

アニオン性2光子吸収化合物有機ホウ素錯体系重合開始剤の具体例としては例えば、以下に示すI-15～I-32等が挙げられる。

【0138】

【化 26】



【0139】

11) 金属アレーン錯体系重合開始剤

【0140】

金属アレーン錯体系重合開始剤としては、金属は鉄またはチタンが好ましい。具体的には、特開平1-54440号、ヨーロッパ特許第109851号、ヨーロッパ特許第126712号および「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス (J. Imag. Sci.)」、第30巻、第174頁 (1986年) 記載の鉄アレーン錯体、「オルガノメタリックス (Organometallics)」、第8巻、第2737頁 (1989年) 記載の鉄アレーン有機ホウ素錯体、特開昭61-151197号公報に記載されるチタセノン類、などが好ましい例として挙げられる。

【0141】

12) スルホン酸エステル系重合開始剤

【0142】

スルホン酸エステル系重合開始剤としては、スルホン酸エステル、イミドスルホネート、アリールスルホン酸-p-ニトロベンジルエステル等を挙げられる。

【0143】

具体例としてはベンゾイントシレート、ピロガロールトリメシレート、o-ニトロベンジルトシレート、2,5-ジニトロベンジルトシレート、N-トシフタル酸イミド、 α -シアノベンジリデントシルアミン、p-ニトロベンジル-9,10-ジオトキシアントラセン-2-スルホネート等が挙げられる。

【0144】

ここで、本発明の重合開始剤は、

- a) ラジカル重合を活性化できる重合開始剤
- b) カチオン重合のみ活性化できる重合開始剤
- c) ラジカル重合とカチオン重合を同時に活性化できる重合開始剤

に分類することができる。

【0145】

a) ラジカル重合を活性化できる重合開始剤とは、非共鳴2光子吸収により生じた2光子吸収化合物の励起状態からエネルギー移動または電子移動 (2光子吸収化合物に電子を与えるまたは2光子吸収化合物から電子を受ける) を行うことに

よりラジカルを発生し、重合性化合物のラジカル重合を開始することができる重合開始剤のことである。

前記の中では、以下の系がラジカル重合を活性化することができる重合開始剤系である。

- 1) 有機過酸化物系重合開始剤
- 2) ビスイミダゾール系重合開始剤
- 3) トリハロメチル置換トリアジン系重合開始剤
- 4) ジアゾニウム塩系重合開始剤
- 5) スルホニウム塩系重合開始剤
- 6) ホウ酸塩系重合開始剤
- 7) ジアリールヨードニウム有機ホウ素錯体系重合開始剤
- 8) スルホニウム有機ホウ素錯体系重合開始剤
- 9) カチオン性 2 光子吸収化合物有機ホウ素錯体系重合開始剤
- 10) アニオン性 2 光子吸収化合物オニウム塩錯体系重合開始剤
- 11) 金属アレーン錯体系重合開始剤

【0146】

ラジカル重合を活性化できる重合開始剤としてより好ましくは、

- 2) ビスイミダゾール系重合開始剤
 - 3) トリハロメチル置換トリアジン系重合開始剤
 - 5) スルホニウム塩系重合開始剤
 - 9) カチオン性 2 光子吸収化合物有機ホウ素錯体系重合開始剤
 - 10) アニオン性 2 光子吸収化合物オニウム塩錯体系重合開始剤
- が挙げられ、さらに好ましくは、

- 2) ビスイミダゾール系重合開始剤
 - 5) スルホニウム塩系重合開始剤
 - 9) カチオン性 2 光子吸収化合物有機ホウ素錯体系重合開始剤
 - 10) アニオン性 2 光子吸収化合物オニウム塩錯体系重合開始剤
- が挙げられる。

【0147】

カチオン重合のみ活性化できる重合開始剤とは、非共鳴 2 光子吸収により生じた 2 光子吸収化合物の励起状態からエネルギー移動または電子移動を行うことによりラジカルを発生することなく酸（ブレンステッド酸またはルイス酸）を発生し、酸により重合性化合物のカチオン重合を開始することができる重合開始剤のことである。

【0148】

前記の系の中では、以下の系がカチオン重合のみを活性化することができる重合開始剤系である。

12) スルホン酸エステル系重合開始剤

【0149】

なお、カチオン重合開始剤としては、例えば「UV硬化;科学と技術(UV CURING;SCIENCE AND TECHNOLOGY)」[p. 23～76、S. ピーター・パーパス(S. PETER PAPPAS)編集、ア・テクノロジー・マーケティング・パブリケーション(A TECHNOLOGY MARKETING PUBLICATION)]及び「コメンツ・インオーグ・ケム。(Comments Inorg. Chem.)」[B. クリンゲルト、M. リーディーカー及びA. ロロフ(B. KLINGERT、M. RIEDIKER and A. ROLOFF)、第7巻、No. 3、p109-138(1988)]などに記載されているものを用いることもできる。

【0150】

ラジカル重合とカチオン重合を同時に活性化できる重合開始剤とは、非共鳴 2 光子吸収により生じた 2 光子吸収化合物の励起状態からエネルギー移動または電子移動を行うことによりラジカルまたは酸（ブレンステッド酸またはルイス酸）を同時発生し、発生するラジカルにより重合性化合物のラジカル重合を、また発生する酸により重合性化合物のカチオン重合を開始することができる重合開始剤のことである。

【0151】

前記の系の中では、以下の系がラジカル重合とカチオン重合を同時に活性化できる重合開始剤系である。

- 3) トリハロメチル置換トリ、アジン系重合開始剤
- 4) ジアゾニウム塩系重合開始剤
- 5) スルホニウム塩系重合開始剤
- 11) 金属アレーン錯体系重合開始剤

【0152】

ラジカル重合とカチオン重合を活性化できる重合開始剤として好ましくは、

- 5) スルホニウム塩系重合開始剤

を挙げることができる。

【0153】

次に本発明の2光子吸収重合性組成物における重合性化合物について説明する。

【0154】

本発明の重合性化合物とは、2光子吸収化合物と重合開始剤に光を照射することにより発生したラジカルまたは酸（ブレンステッド酸またはルイス酸）により、付加重合を起こしてオリゴマーまたはポリマー化が可能な化合物のことである。

本発明の重合性化合物としては、単官能性でも多官能性でも良く、一成分でも多成分でも良く、モノマー、プレポリマー（例えばダイマー、オリゴマー）でもこれらの混合物でもいずれでも良い。

また、その形態は、液状であっても固体状であっても良い。

【0155】

本発明の重合性化合物は、ラジカル重合可能な重合性化合物とカチオン重合可能な重合性化合物に大別される。

【0156】

本発明のラジカル重合性化合物としては、少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を分子中に有する化合物が好ましく、具体的には以下の重合性モノマー及びそれらから成るプレポリマー（ダイマー、オリゴマー等）が挙げられる。

【0157】

まず、非ハロゲン系脂肪族系化合物を例示する。具体的には、単官能型として

、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などの不飽和酸化合物、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、モルホリノエチル(メタ)アクリレート、などのアルキル(メタ)アクリレート型、メトキシジエチ(プロピ)レングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチ(プロピ)レングリコール(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチ(プロピ)レングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチ(プロピ)レングリコール(メタ)アクリレート、エトキシジエチ(プロピ)レングリコール(メタ)アクリレート、エトキシトリエチ(プロピ)レングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリエチ(プロピ)レングリコール(メタ)アクリレートなどのアルコキシアルキレングリコール(メタ)アクリレート型、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、トリシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ピナニル(メタ)アクリレートなどの脂環式(メタ)アクリレート型、*N*, *N*-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、*N*, *N*-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミドなどのアミン型(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレートなどの官能基含有(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0158】

次に、多官能型として、1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビス

(アクリロキシネオペンチルグリコール) アジペート、ビス (メタクリロキシネオペンチルグリコール) アジペート、エピクロルヒドリン変性 1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート: 日本化薬製カヤラッド R-167、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート: 日本化薬製カヤラッド HX シリーズなどのアルキル型 (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、エピクロルヒドリン変性エチレングリコールジ (メタ) アクリレート: 長瀬産業デナコール DA (M) -811、エピクロルヒドリン変性ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート: 長瀬産業デナコール DA (M) -851、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、エピクロルヒドリン変性プロレングリコールジ (メタ) アクリレート: 長瀬産業デナコール DA (M) -911 などのアルキレングリコール型 (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート: 日本化薬製カヤラッド R-604、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート: サートマー SR-454、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート: 日本化薬製 TPA-310、エピクロルヒドリン変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート: 長瀬産業 DA (M) -321 などのトリメチロールプロパン型 (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート: 東亜合成アロニックス M-233、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ (メタ) アクリレート、

アルキル変性ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート類:日本化薬製カヤラッドD-310, 320, 330など、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート類:日本化薬製カヤラッドDPCA-20, 30, 60, 120などのペンタエリスリトール型(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、エピクロルヒドリン変性グリセロールトリ(メタ)アクリレート:長瀬産業デナコールDA(M)-314、トリグリセロールジ(メタ)アクリレートなどのグリセロール型(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、トリシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート:山陽国策パルプCAM-200などの脂環式(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート:東亜合成アロニックスM-315、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレートなどのイソシアヌレート型(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0159】

また、脂肪族基からのみ構成される重合可能なエチレン性不飽和基を有する化合物の内、硫黄原子をさらに分子内に含有する化合物を例示する。例えば、単官能型として、メトキシジエチ(プロピ)レングリコールチオ(メタ)アクリレート、メトキシトリエチ(プロピ)レングリコールチオ(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチ(プロピ)レングリコールチオ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチ(プロピ)レングリコールチオ(メタ)アクリレート、エトキシジエチ(プロピ)レングリコールチオ(メタ)アクリレート、エトキシトリエチ(プロピ)レングリコールチオ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチ(プロピ)レングリコールチオ(メタ)アクリレートなどのアルコキシアルキレングリコールチオ(メタ)アクリレート型、シクロヘキシルチオ(メタ)アクリレート、テトラヒドロフリルチオ(メタ)アクリレート、イソボルニルチオ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルチオ(メタ)アクリレート、トリシクロペンタニルチオ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニルチオ(メタ)アクリレート

、ピナニルチオ（メタ）アクリレートなどの脂環式チオ（メタ）アクリレート型などが挙げられる。

【0160】

次に、多官能型として、1, 3-プロパンジオールジチオ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジチオ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジチオ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジチオ（メタ）アクリレート、ビス（チオアクリロキシネオペンチルグリコール）アジペート、ビス（チオメタクリロキシネオペンチルグリコール）アジペート、エピクロルヒドリン変性1, 6-ヘキサジオールジチオ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジチオ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジチオ（メタ）アクリレートなどのアルキル型チオ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジチオ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジチオ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジチオ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジチオ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジチオ（メタ）アクリレート、エピクロルヒドリン変性エチレングリコールジチオ（メタ）アクリレート、エピクロルヒドリン変性ジエチレングリコールジチオ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジチオ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジチオ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジチオ（メタ）アクリレート、テトラプロピレングリコールジチオ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジチオ（メタ）アクリレート、エピクロルヒドリン変性プロレングリコールジチオ（メタ）アクリレートなどのアルキレングリコール型チオ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリチオ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリチオ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジチオ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリチオ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリチオ（メタ）アクリレート、エピクロルヒドリン変性トリメチロールプロパントリチオ（メタ）アクリレートなどのトリメチロールプロパン型チオ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリチオ（メタ

）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラチオ（メタ）アクリレート、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジチオ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサチオ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタチオ（メタ）アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールポリチオ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールポリチオ（メタ）アクリレート類などペンタエリスリトール型チオ（メタ）アクリレート、グリセロールジチオ（メタ）アクリレート、エピクロルヒドリン変性グリセロールトリチオ（メタ）アクリレート、トリグリセロールジチオ（メタ）アクリレートなどのグリセロール型チオ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルジチオ（メタ）アクリレート、トリシクロペンタニルジチオ（メタ）アクリレート、シクロヘキシルジチオ（メタ）アクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジチオ（メタ）アクリレートなどの脂環式チオ（メタ）アクリレート、トリス（チオアクリロキシエチル）イソシアヌレート、トリス（チオメタクリロキシエチル）イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス（チオアクリロキシエチル）イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス（チオメタクリロキシエチル）イソシアヌレートなどのイソシアヌレート型チオ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらは単独あるいは複数混合して用いても良い。

【0161】

エチレン性不飽和基を有する化合物の内、分子内に芳香族環または（および）ハロゲン原子を有する化合物として、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メ（エ）トキシスチレンなどのスチレン類、フェニル（メタ）アクリレート、4-フェニルエチル（メタ）アクリレート、4-メトキシカルボニルフェニル（メタ）アクリレート、4-エトキシカルボニルフェニル（メタ）アクリレート、4-ブトキシカルボニルフェニル（メタ）アクリレート、4-tert-ブチルフェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシ（メタ）アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、4-フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、4-フェノキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、4-フェノキシヘキサエチレングリコール（メタ）アクリレート、EO変

性フェノキシ化リン酸（メタ）アクリレート、EO変性フタル酸（メタ）アクリレート、4-ビフェニル（メタ）アクリレート、芳香族ポリヒドロキシ化合物、例えば、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール、ピロガロール等のジあるいはポリ（メタ）アクリレート化合物、ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エチ（プロピ）レンオキシド変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、エチ（プロピ）レンオキシド変性ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールSジ（メタ）アクリレート、エチ（プロピ）レンオキシド変性ビスフェノールSジ（メタ）アクリレート、エピクロルヒドリン変性フタル酸ジ（メタ）アクリレートなどの芳香族基を有する（メタ）アクリレート化合物、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、p-クロロフェノキシエチル（メタ）アクリレート、p-ブロモフェノキシエチル（メタ）アクリレート、トリクロロフェノールエチ（プロピ）レンオキシド変性（メタ）アクリレート、トリブロモフェノールエチ（プロピ）レンオキシド変性（メタ）アクリレート、テトラクロロビスフェノールAエチ（プロピ）レンオキシド変性ジ（メタ）アクリレート、テトラブロモビスフェノールAエチ（プロピ）レンオキシド変性ジ（メタ）アクリレート、テトラクロロビスフェノールSエチ（プロピ）レンオキシド変性ジ（メタ）アクリレート、テトラブロモビスフェノールSエチ（プロピ）レンオキシド変性ジ（メタ）アクリレートなどの塩素以上の原子量を持つハロゲン原子で置換された芳香族基を有するスチレン類および（メタ）アクリレート化合物、N-ビニルカルバゾール、3-メ（エ）チル-N-ビニルカルバゾールなどのヘテロ芳香族基を有するビニル化合物、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ブロモ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2,3-ジクロロプロピル（メタ）アクリレート、2,3-ジブロモプロピル（メタ）アクリレートなどのハロゲン原子で置換された（メタ）アクリレート化合物などが挙げられる。

【0162】

また、分子内に芳香族環または（および）ハロゲン原子と、さらに硫黄原子を分子内に有する化合物として、フェニルチオ（メタ）アクリレート、4-フェニルエチルチオ（メタ）アクリレート、4-メトキシカルボニルフェニルチオ（メ

タ) アクリレート、4-エトキシカルボニルフェニルチオ (メタ) アクリレート、4-ブトキシカルボニルフェニルチオ (メタ) アクリレート、4-tert-ブチルフェニルチオ (メタ) アクリレート、ベンジルチオ (メタ) アクリレート、4-フェノキシジエチレングルコールチオ (メタ) アクリレート、4-フェノキシテトラエチレングリコールチオ (メタ) アクリレート、4-フェノキシヘキサエチレングリコールチオ (メタ) アクリレート、4-ビフェニルチオ (メタ) アクリレート、芳香族ポリヒドロキシ化合物、例えば、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール、ピロガロール等のジチオあるいはポリチオ (メタ) アクリレート化合物、ビスフェノールAジチオ (メタ) アクリレート、エチ (プロピ) レンオキサイド変性ビスフェノールAジチオ (メタ) アクリレート、ビスフェノールFジチオ (メタ) アクリレート、エチ (プロピ) レンオキサイド変性ビスフェノールFジチオ (メタ) アクリレート、ビスフェノールSジチオ (メタ) アクリレート、エチ (プロピ) レンオキサイド変性ビスフェノールSジチオ (メタ) アクリレート、エピクロルヒドリン変性フタル酸ジチオ (メタ) アクリレートなどの芳香族基を有するチオ (メタ) アクリレート化合物、トリクロロフェノールエチ (プロピ) レンオキシド変性チオ (メタ) アクリレート、トリブromoフェノールエチ (プロピ) レンオキシド変性チオ (メタ) アクリレート、テトラクロロビスフェノールAエチ (プロピ) レンオキシド変性ジチオ (メタ) アクリレート、テトラブromoビスフェノールAエチ (プロピ) レンオキシド変性ジチオ (メタ) アクリレート、テトラクロロビスフェノールSエチ (プロピ) レンオキシド変性ジチオ (メタ) アクリレート、テトラブromoビスフェノールSエチ (プロピ) レンオキシド変性ジチオ (メタ) アクリレートなどの塩素以上の原子量を持つハロゲン原子で置換された芳香族基を有するチオ (メタ) アクリレート化合物、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ (メタ) アクリレート、3-ブromo-2-ヒドロキシプロピルチオ (メタ) アクリレート、2, 3-ジクロロプロピルチオ (メタ) アクリレート、2, 3-ジブromoプロピルチオ (メタ) アクリレートなどのハロゲン原子で置換されたチオ (メタ) アクリレート化合物などが挙げられる。

【0163】

また、エチレン性不飽和結合を有する化合物として、開環シグマ結合開裂を経て重合する付加重合可能な化合物も挙げられる。このような化合物は、K. J. Ivin および T. Saegusa 編、Elsevier, New York、1984 年中の、第 1 章 “General Thermodynamics and Mechanistic Aspects of Ring-Opening Polymerization” 第 1 頁～第 82 頁、および第 2 章 “Ring Opening Polymerization via Carbon-Carbon Sigma bond Cleavage” 第 83 頁～第 119 頁、W. J. Bailey らの J. Macromol. Sci. - Chem., A21 巻、第 1611 頁～第 1639 頁、1984 年、および I. Cho および K. -D. Ahn の J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 第 15 巻、第 751 頁～第 753 頁、1977 年に記載されている。具体例としては、ビニルシクロプロパン、例えば 1, 1-ジシアノ-2-ビニルシクロプロパン、1, 1-ジクロロ-2-ビニルシクロプロパン、ジエチル-2-ビニルシクロプロパン-1, 1-ジカルボキシレート (EVCD)、エチル-1-アセチル-2-ビニル-1-シクロプロパンカルボキシレート (EAVC)、エチル-1-ベンゾイル-2-ビニル-1-シクロプロパンカルボキシレート (EBVC) などが挙げられる。これらは単独あるいは複数混合して用いても良いし、前記 (メタ) アクリル化合物あるいはビニル化合物と混合して用いても良い。

【0164】

また、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミドのモノマーの具体例としてはメチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド等が挙げられる。

【0165】

その他の例としては、特公昭 48-41708 号公報に記載された 1 分子に 2 個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物、一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{NCO}$

$R)COOCH_2CH(R')OH$ (式中 R 、 R' は水素或いはメチル基を表す。) で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた 1 分子中に 2 個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0166】

また、特開昭 51-37193 号公報に記載されたウレタンアクリレート類、特開昭 48-64183 号公報、特公昭 49-43191 号公報、特公昭 52-30490 号公報にそれぞれ記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と (メタ) アクリル酸等の多官能性のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。

【0167】

さらに、日本接着協会誌 Vol. 20、No 7、300~308 頁に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0168】

その他、燐を含むモノマーとしてはモノ (2-アクリロイロキシエチル) アシッドフォスフェート (商品名: ライトエステル PA、共栄社油脂化学工業 (株) 製)、モノ (2-メタクリロイキエチル) アシッドフォスフェート (商品名: ライトエステル PM、共栄社油脂化学工業 (株) 製) が挙げられ、またエポキシアクリレート系である商品名: リポキシ VR-60 (昭和高分子 (株) 製)、商品名: リポキシ VR-90 (昭和高分子 (株) 製) 等が挙げられる。

【0169】

また、商品名: NK エステル M-230G (新中村化学工業 (株) 製)、商品名: NK エステル 23G (新中村化学工業 (株) 製) も挙げられる。

トリアクリレート類、東亜合成化学工業 (株) 製、商品名、アロニックス M-315、東亜合成化学工業 (株) 製、商品名、アロニックス M-325、また、2, 2'-ビス (4-アクリロキシ・ジエトキシフェニル) プロパン (新中村化学 (株) 製、商品名、NK エステル A-BPE-4)、テトラメチロールメタンテトラアクリレート (新中村化学 (株) 製、商品名、NK エステル A-TMMT) 等が挙げられる。

【0170】

また、重合可能なウレタンアクリレート樹脂としてTSR-1920B、TSR-1938（帝人（株）製）、SCR-500（日本合成ゴム（株）製）も熱特性、機械特性の点で好ましい。

【0171】

本発明のカチオン重合性化合物は、2光子吸収化合物とカチオン重合開始剤により発生した酸により重合が開始される化合物で、例えば「ケムテク・オクト・（Chemtech. Oct.）」[J. V. クリベロ（J. V. Crivello）、第624頁、（1980）]、特開昭62-149784号公報、日本接着学会誌[第26巻、No. 5, 第179-187頁（1990）]などに記載されているような化合物が挙げられる。

【0172】

本発明のカチオン重合性化合物として好ましくは、オキシラン環、オキセタン環、ビニルエーテル基部位を分子中に少なくとも1個以上有する化合物であり、より好ましくはオキシラン環部位を有する化合物である。

具体的には以下のカチオン重合性モノマー及びそれらから成るプレポリマー（例えばダイマー、オリゴマー等）が挙げられる。

【0173】

オキシラン環を有するカチオン重合性モノマーの具体例としては、グリセロールジグリシジルエーテル、グルセロールトリグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、1,4-ビス(2,3-エポキシプロポキシパーフルオロイソプロピル)シクロヘキサン、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンモノグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールモノグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールモノ

ノグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、ジブロモフェニルグリシジルエーテル、ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,2,7,8-ジエポキシオクタン、1,6-ジメチロールパーフルオロヘキサンジグリシジルエーテル、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシパーフルオロイソプロピル)ジフェニルエーテル、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルオキシラン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチル-シクロヘキシルメチル)アジペート、2,2-ビス[4-(2,3-エポキシプロポキシ)シクロヘキシル]プロパン、2,2-ビス[4-(2,3-エポキシプロポキシ)シクロヘキシル]ヘキサフルオロプロパン、1,2,5,6-ジエポキシ-4,7-メタノペルヒドロインデン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-3',4'-エポキシ-1,3-ジオキサン-5-スピロシクロヘキサン、1,2-エチレンジオキシ-ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメタン)、4',5'-エポキシ-2'-メチルシクロヘキシルメチル-4,5-エポキシ-2-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、エチレングリコール-ビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ジ-2,3-エポキシシクロペンチルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、p-ブロモスチレンオキサイド、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、テトラブロモビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、ビスフェノール-F-ジグリシジルエーテルなどの化合物が挙げられる。

【0174】

また、HS-681 (旭電化工業 (株) 製)、SOMOS8100 (DMS-SOMOS社製)、SCR-8100シリーズ (日本合成ゴム (株) 製)、SL-7540 (Vantico製) SCR-701 (ディーメック社製、日本合成ゴム (株) 製) も重合可能なエポキシ系樹脂として挙げられる。

【0175】

オキセタン環を有するカチオン重合性モノマーの具体例としては、前記のオキシラン環を有するカチオン重合性モノマーの具体例のオキシラン環をオキセタン環に置き換えた化合物等が挙げられる。

【0176】

ビニルエーテル基部位を有するカチオン重合性モノマーの具体例としては例えば、ビニル-2-クロロエチルエーテル、ビニル-n-ブチルエーテル、ビニル-t-ブチルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールモノビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルグリコール、ネオペンチルグリコールモノビニルグリコール、グリセロールジビニルエーテル、グリセロールトリビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、トリメチロールプロパンモノビニルエーテル、トリメチロールプロパンジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジグリセロールトリビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、アリルビニルエーテル、2, 2-ビス(4-シクロヘキサノール)プロパンジビニルエーテル、2, 2-ビス(4-シクロヘキサノール)トリフルオロプロパンジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、4-ビニルエーテルスチレン、ハイドロキノンジビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、ビスフェノールAジビニルエーテル、テトラプロモビスフェノールAジビニルエーテル、ビスフェノールFジビニルエーテル、フェノキシエチレンビニルエーテル、p-ブromoフェノキシエチレンビニルエーテルなどの化合物が挙げられる。

【0177】

本発明の2光子吸収重合性組成物は、必要によりバインダー、連鎖移動剤、熱安定剤、可塑剤、溶媒等の添加物を適宜用いることができる。

バインダーは重合前の組成物の成膜性、膜厚の均一性、保存時安定性を向上させる等の目的で通常使用される。バインダーとしては、重合性化合物、重合開始剤、2光子吸収化合物と相溶性の良いものが好ましい。

【0178】

バインダーとしては、溶媒可溶性の熱可塑性重合体が好ましく、単独でか又は互いに組合せて使用することができ、以下のものが好ましい。

アクリレート及びアルファールキルアクリレートエステル及び酸性重合体及びインターポリマー（例えばポリメタクリル酸メチル及びポリメタクリル酸エチル、メチルメタクリレートと他の(メタ)アクリル酸アルキルエステルの共重合体）、ポリビニルエステル（例えば、ポリ酢酸ビニル、ポリ酢酸／アクリル酸ビニル、ポリ酢酸／メタクリル酸ビニル及び加水分解型ポリ酢酸ビニル）、エチレン／酢酸ビニル共重合体、飽和及び不飽和ポリウレタン、ブタジエン及びイソプレン重合体及び共重合体及びほぼ4,000～1,000,000の平均分子量を有するポリグリコールの高分子量ポリ酸化エチレン、エポキシ化物（例えば、アクリレート又はメタクリレート基を有するエポキシ化物）、ポリアミド（例えば、N-メトキシメチルポリヘキサメチレンアジパミド）、セルロースエステル（例えば、セルロースアセテート、セルロースアセテートサクシネート及びセルロースアセテートブチレート）、セルロースエーテル（例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、エチルベンジルセルロース）、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール（ポリビニルブチラール及びポリビニルホルマール）、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、適当なバインダーとして機能する酸含有重合体及び共重合体は、米国特許3,458,311中及び米国特許4,273,857中に開示されているものを包含する。

ポリスチレン重合体、並びに例えばアクリロニトリル、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸及びそのエステルとの共重合体、塩化ビニリデン共重合体（例えば、塩化ビニリデン／アクリロニトリル共重合体、ビニリデンクロリド／メタクリレート共重合体、塩化ビニリデン／酢酸ビニル共重合体）、ポリ塩化ビニル及び共重合体（例えば、ポリビニルクロリド／アセテート、塩化ビニル／アクリロニトリル共重合体）、ポリビニルベンザル合成ゴム（例えば、ブタジエン／アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体、メタクリレート／アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体、2-クロロブタジエン-1,3重合体、塩素化ゴム、スチレン／ブタジエン／スチレン

、スチレン／イソプレン／スチレンブロック共重合体)、コポリエステル(例えば、式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (式中 n は、2～10の整数である)のポリメチレングリコール、並びに(1)ヘキサヒドロテレフタル酸、セバシン酸及びテレフタル酸、(2)テレフタル酸、イソフタル酸及びセバシン酸、(3)テレフタル酸及びセバシン酸、(4)テレフタル酸及びイソフタル酸の反応生成物から製造されたもの、並びに(5)該グリコール及び(i)テレフタル酸、イソフタル酸及びセバシン酸及び(ii)テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸及びアジピン酸から製造されたコポリエステルの混合物)、ポリN-ビニルカルバゾール及びその共重合体、並びにH. カモガワらによりJournal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 18巻、9～18頁(1979)中開示されているようなカルバゾール含有重合体。

【0179】

また、フッ素原子含有高分子もバインダーとして好ましい。好ましいものとしては、フルオロオレフィンを必須成分とし、アルキルビニルエーテル、アリサイクリックビニルエーテル、ヒドロキシビニルエーテル、オレフィン、ハロオレフィン、不飽和カルボン酸およびそのエステル、およびカルボン酸ビニルエステルから選ばれる1種もしくは2種以上の不飽和単量体を共重合成分とする有機溶媒に可溶性の重合体である。好ましくは、その重量平均分子量が5,000から200,000で、またフッ素原子含有量が5ないし70質量%であることが望ましい。

【0180】

フッ素原子含有高分子におけるフルオロオレフィンとしては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデンなどが使用される。また、他の共重合成分であるアルキルビニルエーテルとしては、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテルなど、アリサイクリックビニルエーテルとしてはシクロヘキシルビニルエーテルおよびその誘導体、ヒドロキシビニルエーテルとしてはヒドロキシブチルビニルエーテルなど、オレフィンおよびハロオレフィンとしてはエチレン、プロピレン、イソブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなど、カルボン酸ビニルエステル

としては酢酸ビニル、*n*-酪酸ビニルなど、また不飽和カルボン酸およびそのエステルとしては(メタ)アクリル酸、クロトン酸などの不飽和カルボン酸、および(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリルなどの(メタ)アクリル酸のC1 からC18のアルキルエステル類、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸のC2からC8のヒドロキシアルキルエステル類、およびN,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらラジカル重合性単量体はそれぞれ単独でも、また2種以上組み合わせて使用しても良く、更に必要に応じて該単量体の一部を他のラジカル重合性単量体、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、(メタ)アクリロニトリルなどのビニル化合物と代替しても良い。また、その他の単量体誘導体として、カルボン酸基含有のフルオロオレフィン、グリシジル基含有ビニルエーテルなども使用可能である。

【0181】

前記したフッ素原子含有高分子の具体例として、例えば水酸基を有する有機溶媒可溶性の「ルミフロン」シリーズ(例えばルミフロンLF200、重量平均分子量:約50,000、旭硝子社製)が挙げられる。この他にも、ダイキン工業(株)、セントラル硝子(株)、ペンウオルト社などからも有機溶媒可溶性のフッ素原子含有高分子が上市されており、これらも使用することができる。

【0182】

本発明の2光子吸収重合性組成物中の各成分の割合は、一般的に組成物の全質量を基準に以下の%の範囲内であることが好ましい。

バインダー:好ましくは0~90質量%、より好ましくは45~75質量%、

重合性化合物:好ましくは5~60%、より好ましくは15~50質量%、

2光子吸収化合物:好ましくは0.01~10質量%、より好ましくは0.1~7質量%

重合開始剤:好ましくは0.01~10質量%、好ましくは0.1~7質量%

【0183】

本発明の2光子吸収重合性組成物は連鎖移動剤を用いる方が好ましい場合がある。好ましい連鎖移動剤としてはチオール類であり、例えば、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、4-メチル-4H-1,2,4-トリアゾール-3-チオール、4,4-チオビスベンゼンチオール、p-ブロモベンゼンチオール、チオシアヌル酸、1,4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、p-トルエンチオールなど、また、USP第4414312号や特開昭64-13144号記載のチオール類、特開平2-291561号記載のジスルフィド類、USP第3558322号や特開昭64-17048号記載のチオン類、特開平2-291560号記載のO-アシルチオヒドロキサメートやN-アルコキシピリジンチオン類なども挙げられる。

特に重合開始剤が2,4,5-トリフェニルイミダゾリルダイマーの場合は連鎖移動剤を用いることが好ましい。

連鎖移動剤の使用量は、組成物全体に対して1.0～30質量%が好ましい。

【0184】

本発明の2光子吸収重合性組成物には、保存時の重合を防止し、保存安定性を保つ目的で熱安定剤(熱重合禁止剤)を添加することができる。

有用な熱安定剤にはヒドロキノン、フェニドン、p-メトキシフェノール、アルキルおよびアリール置換されたヒドロキノンとキノン、カテコール、t-ブチルカテコール、ピロガロール、2-ナフトール、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、フェノチアジン、およびクロルアニールなどが含まれる。Pazos氏の米国特許第4,168,982号中に述べられた、ジニトロソダイマ類もまた有用である。

熱安定剤は不飽和結合を有する化合物100質量部に対して0.001から5質量部の範囲で添加されるのが好ましい。

【0185】

可塑剤は2光子重合性組成物の接着性、柔軟性、硬さ、およびその他の機械的諸特性を変えるために用いられる。可塑剤としては例えば、トリエチレングリコールジカプリレート、トリエチレングリコールビス(2-エチルヘキサノエート

)、テトラエチレングリコールジヘプタノエート、ジエチルセバケート、ジブチルスベレート、トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリクレジルホスフェート、ジブチルフタレート等が挙げられる。

【0186】

本発明の2光子吸収重合性組成物は通常の方法で調製されてよい。例えば上述の必須成分および任意成分をそのままもしくは必要に応じて溶媒を加えて調製することができる。

溶媒としては例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールジアセテート、乳酸エチル、セロソルブアセテートなどのエステル系溶媒、シクロヘキサン、トルエン、キシレンなどの炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジメチルセロソルブなどのセロソルブ系溶媒、メタノール、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール系溶媒、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールなどのフッ素系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、N, N-ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒が挙げられる。

2光子吸収重合性組成物は基体上に直接塗布することも、スピンコートすることもできるし、あるいはフィルムとしてキャストしついで通常の方法により基体にラミネートすることもできる。使用した溶媒は乾燥時に蒸発除去することができる。

【0187】

【実施例】

以下に、本発明の具体的な実施例について実験結果を基に説明する。勿論、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0188】

[実施例1]

本発明の2光子吸収化合物の合成

【0189】

(1) D-73の合成

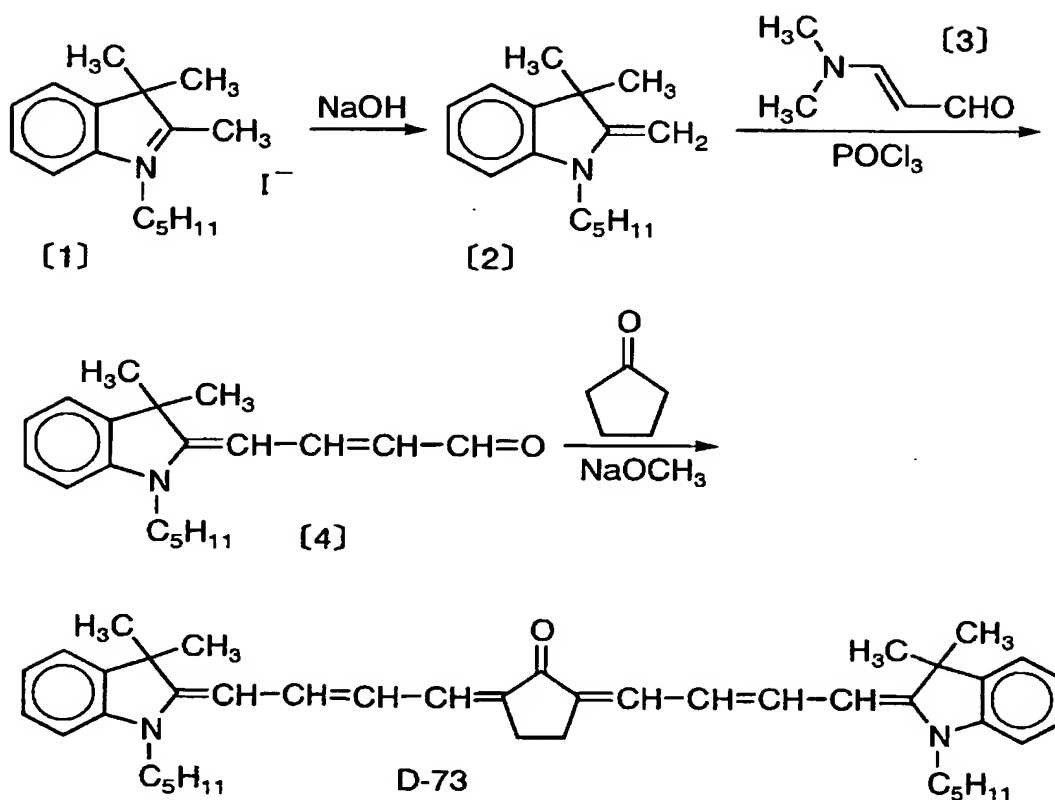
【0190】

本発明の2光子吸収化合物D-73は以下の方法により合成することができる。

【0191】

【化27】

D-73の合成例



【0192】

4級塩 [1] 14.3g (40mmol) を水50mlに溶解し、水酸化ナトリウム1.6g (40mmol) を加えて室温にて30分攪拌した。酢酸エチルで3回抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮し、メチレンベース [2] のオイル9.2g (収率100%) を得た。

【0193】

ジメチルアミノアクロレイン [3] 3.97g (40mmol) をアセトニトリル50mlに

溶解し、0℃に冷却しながらオキシ塩化リン6.75g (44mmol) を滴下し、0℃にて10分間攪拌した。続いてメチレンベース [2] 9.2gのアセトニトリル溶液を滴下し、35℃にて4時間攪拌した。氷水100ml に注いだ後、16g の水酸化ナトリウムを加え、10分間還流した。冷却後、酢酸エチルで3回抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：酢酸エチル：ヘキサン＝1：10→1：3）で精製し、アルデヒド [4] のオイル4.4g（収率39%）を得た。

【0194】

シクロペンタノン0.126g (1.5mmol)、アルデヒド4 0.85g (3mmol) を脱水メタノール30mlに溶解し、暗所にて窒素雰囲気下還流した。均一になった後、ナトリウムメトキシド28%メタノール溶液0.69g (3.6mmol) を加え、さらに6時間還流した。冷却後析出した結晶をろ別しメタノールにて洗浄し、D-73の深緑色結晶0.50g（収率54%）を得た。なお構造はNMRスペクトル、MSスペクトル、元素分析にて確認した。

【0195】

(2) D-84の合成

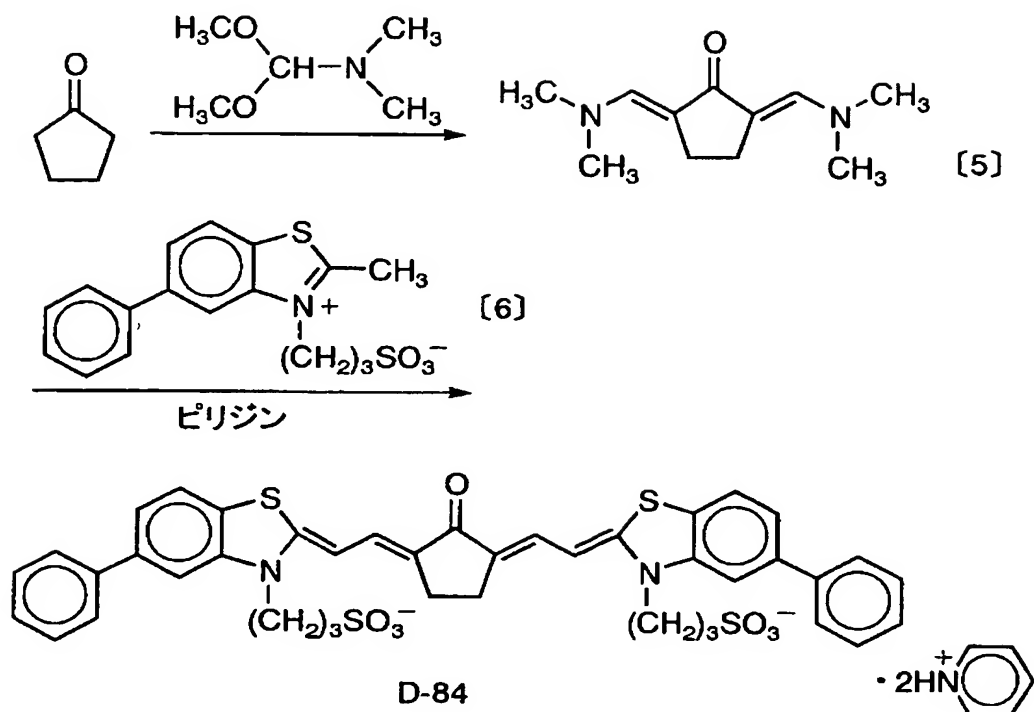
【0196】

本発明の2光子吸収化合物D-84は以下の方法により合成することができる。

【0197】

【化 28】

D-84の合成例



【0198】

シクロペンタノン33.6g (0.4mol)、DBN2ml、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール400gを5日間還流した。濃縮後アセトンを加えて冷却して結晶を口別し、冷アセトンで洗浄し、[5]の結晶32.4g (収率42%)を得た。

【0199】

[5] 0.78g (4mmol)、4級塩[6] 2.78g (8mmol)、ピリジン20mlを窒素雰囲気下暗所にて4時間還流した。冷却後酢酸エチルを加えて結晶を口別し、酢酸エチルで洗浄した。結晶をメタノールに分散して口別し、目的のD-84の深青色結晶2.14g (収率56%)を得た。

なお構造はNMRスペクトル、MSスペクトル、元素分析にて確認した。

【0200】

また、他の本発明の一般式(1)で表される2光子吸収化合物についてもD-73、D-84の合成法や、Tetrahedron.Lett., 42巻, 6129頁, (2001年)等に記載の方法等に従って合成することができる。

【0201】

(3) D-1の合成

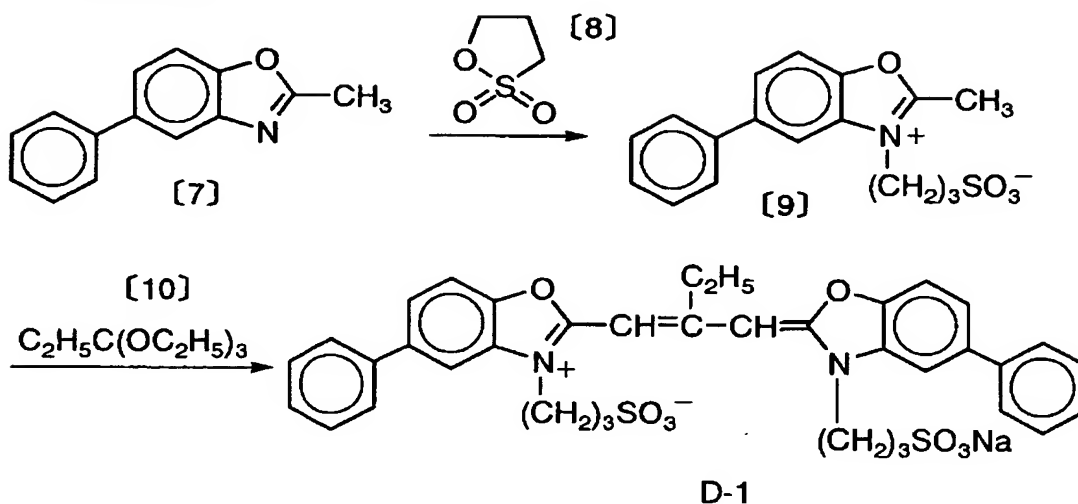
【0202】

本発明の2光子吸収化合物D-1は以下の方法により合成することができる。

【0203】

【化29】

D-1の合成例



【0204】

ベンゾオキサゾール[7] 52.25g (0.2mol)、プロパンサルトン[8] 45.75g (0.375 mol) を140℃にて4時間加熱攪拌した。冷却後アセトンを加えて結晶を口別し、アセトンで洗浄して4級塩[9] 70.42g (収率85%)を得た。

【0205】

4級塩[9] 66.2g (0.2mol)、オルソプロピオン酸トリエチル[10] 200ml、ピリジン200ml、酢酸80mlを120℃にて1時間加熱攪拌した。冷却後、酢酸エチルで3回デカンテーション洗浄した。メタノール100mlに溶解して攪拌したところに、酢酸ナトリウム4.0g (50mmol) /メタノール20ml溶液を添加し、生じた結晶を口別した。さらにメタノールに分散して口別し、目的のD-1の朱色結晶31.36g (収率43.4%)を得た。

なお構造はNMRスペクトル、MSスペクトル、元素分析にて確認した。

【0206】

(4) D-42 の合成

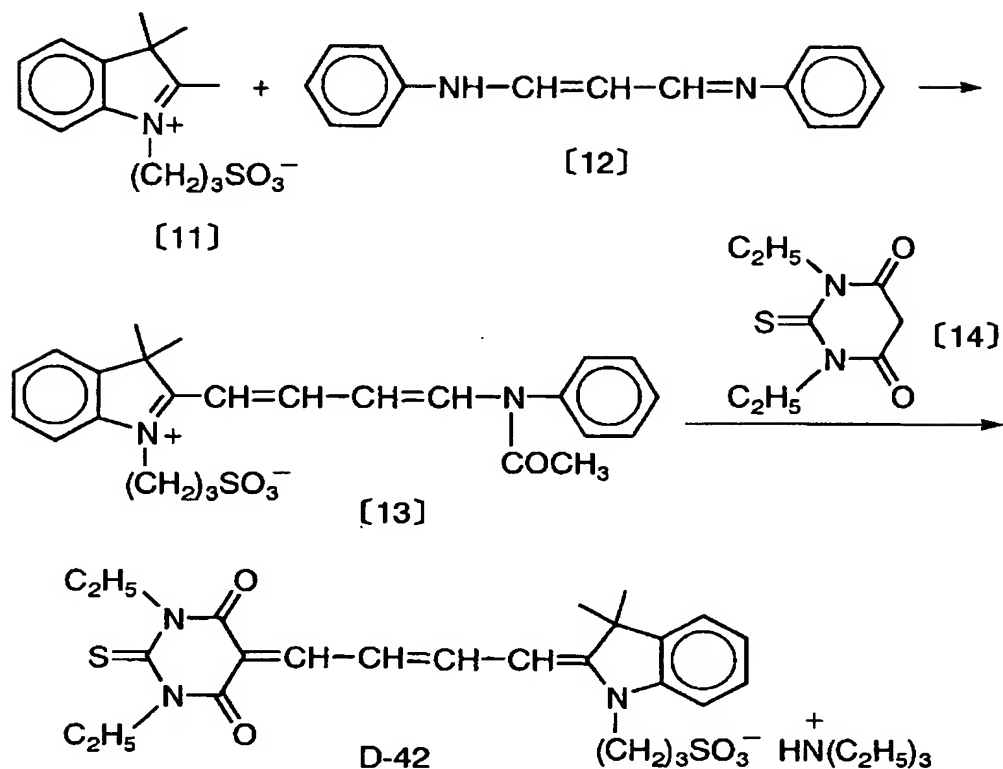
【0207】

本発明の2光子吸収化合物D-42は以下の方法により合成することができる。

【0208】

【化30】

D-42 の合成例



【0209】

4級塩 [11] 2.81 g (10 mmol)、[12] 6.67 g (30 mmol)、無水酢酸 10 g、アセトニトリル 50 ml を 30 分間還流した。濃縮後酢酸エチルでデカンテーションし、アニル体 [13] の粗製品を得た。

アニル体 [13] の粗製品にチオバルビツール酸 [14] 2.00 g (10 mmol)、トリエチルアミン 3.0 g (30 mmol)、エタノール 100 ml を加えて 1 時間還流した。濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィ (展開溶媒: クロロホルム: メタノール = 20:1 → 10:1) にて精製し、さらにメタノール-イソプロピルア

ルコールにて再結晶することにより、目的のD-42の結晶2.55g(トータル収率41.3%)を得た。

なお構造はNMRスペクトル、MSスペクトル、元素分析にて確認した。

【0210】

(5) D-56の合成

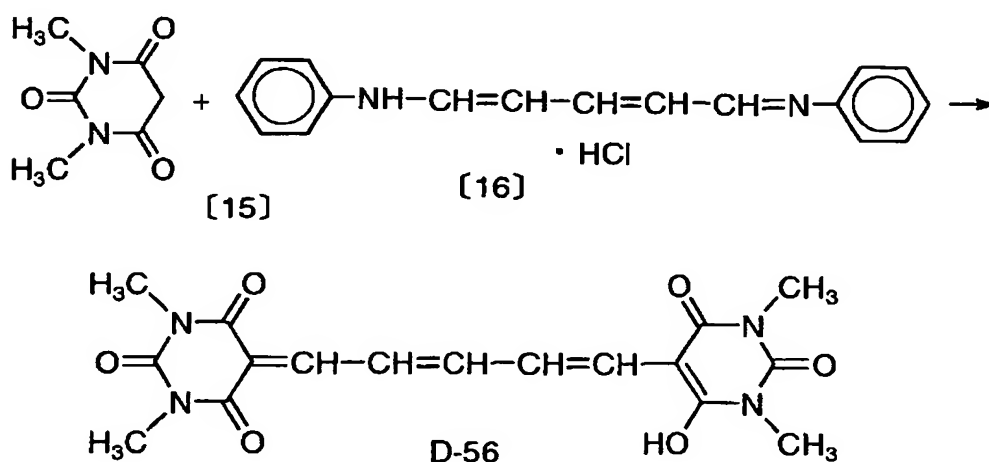
【0211】

本発明の2光子吸収化合物D-56は以下の方法により合成することができる。

【0212】

【化31】

D-56の合成例



【0213】

バルビツール酸[15]3.12g(20mmol)、[16]2.85g(10mmol)、トリエチルアミン4.1g(40mmol)をDMF30mlに溶解し、室温にて2時間攪拌した。希塩酸を加えて生じた結晶をろ別し、水で洗浄、乾燥し、目的のD-56の結晶2.99g(収率80.0%)を得た。

なお構造はNMRスペクトル、MSスペクトル、元素分析にて確認した。

【0214】

また、他のシアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素等についても、F.M.Harmer著、Heterocyclic Compounds—Cyanine Dyes and Related Compoun

ds、John&Wiley&Sons、New York、London、1964年刊、D.M.Sturmer著、Heterocyclic Compounds— Special Topics in Heterocyclic Chemistry、第18章、第14節、第482から515頁、John&Wiley&Sons、New York、London等に記載の方法等に準じて合成することができる。

【0215】

ただし、本発明の2光子吸収化合物の合成法はこれに限定されるわけではない。

【0216】

本発明の重合開始剤、重合性化合物、バインダー、連鎖移動剤、熱安定剤、可塑剤、溶媒等のほとんどは市販されたおり、市販品をそのまま用いることができる。

【0217】

[実施例2]

[2光子吸収重合性組成物の重合感度評価（ラジカル重合）]

【0218】

次に、本発明の2光子吸収重合方法について述べる。用いるレーザー光源としては、本発明の2光子吸収化合物が有する線形吸収帯より長波長で、かつ、線形吸収の存在しない波長のレーザー光を用いる。具体的には、中心波長1000nm付近に発振波長を有する固体レーザーやファイバーレーザー、780nm付近の発振波長を有する半導体レーザー、固体レーザー、ファイバーレーザー、620～680nmの範囲の発振波長を有する半導体レーザーや固体レーザーなどを用いることができる。

【0219】

以下の組成にて、本発明の2光子吸収重合性組成物の試料101～110及び、重合開始剤を用いない比較試料1、2を作成した。

【0220】

<試料101：本発明の2光子吸収重合性組成物>

2光子吸収化合物：D-94 3.2mg (8 μ mol)

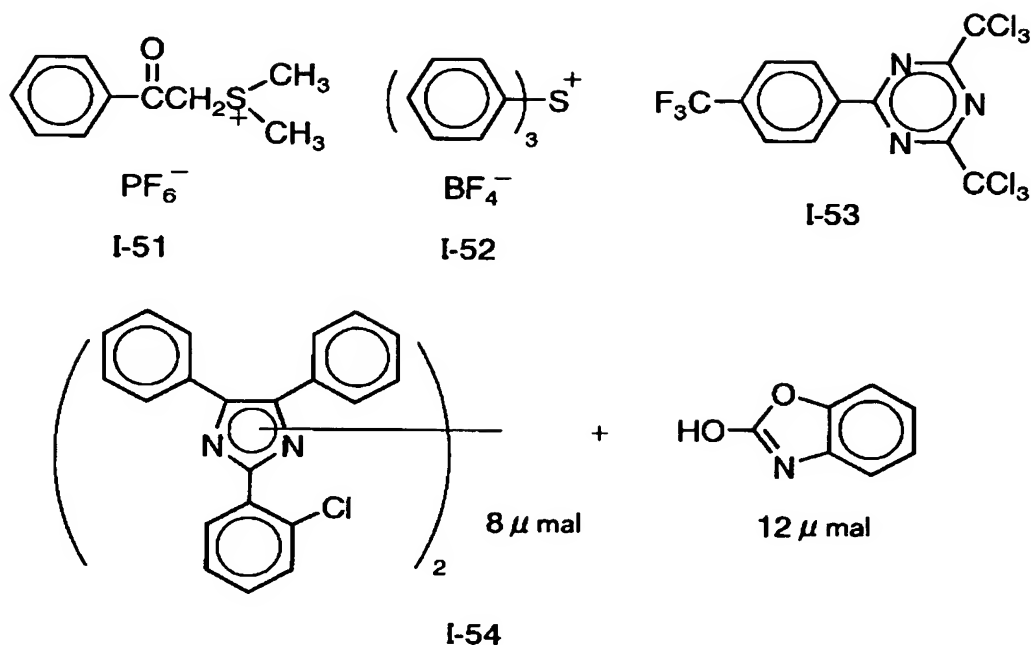
重合性化合物：日本合成ゴム（株）製SCR-500（ウレタンアクリレート系）1.0g

重合開始剤: I-51 23mg ($70\mu\text{mol}$)

溶媒: クロロホルム 1ml

【0221】

【化32】



【0222】

なお、本発明の試料101の2光子吸収化合物及び重合開始剤を表2のように等モル置き換えることにより、試料102～107を作成した。

【0223】

<試料108: 本発明の2光子吸収重合性組成物>

2光子吸収化合物兼重合性化合物: I-12 0.63mg ($8\mu\text{mol}$)

重合性化合物: 日本合成ゴム(株)製SCR-500 (ウレタンアクリレート系) 1.0g

溶媒: クロロホルム 1ml

【0224】

なお、本発明の試料108の2光子吸収化合物兼重合開始剤を表1のように等モル置き換えることにより、試料109、110を作成した。

【0225】

<比較試料1>

2 光子吸収化合物：D- 9 4 3.2mg ($8\mu\text{mol}$)

重合性化合物：日本合成ゴム（株）製SCR-500（ウレタンアクリレート系）1.0g

溶媒：クロロホルム 1 m l

【 0 2 2 6 】

比較試料 1 の 2 光子吸収化合物を D- 1 1 3 に等モル置き換えて比較試料 2 を作成した。

【 0 2 2 7 】

試料はプレパラートガラス板上に滴下し、溶媒乾燥後、カバーガラスを載せて評価試料とした。

【 0 2 2 8 】

本発明の 2 光子吸収重合性組成物の性能評価には、700nm から 1000nm の波長範囲で測定可能な Ti:sapphire パルスレーザー（パルス幅：100fs、繰り返し：80MHz、平均出力：1W、ピークパワー：100kW）を用い、本発明の 2 光子吸収重合性組成物に該レーザー光を NA 0.6 のレンズで集光して照射し、樹脂の重合による屈折率変化を検出することで 2 光子吸収重合性組成物の硬化を確認した。本発明の 2 光子吸収重合性組成物の硬化に必要な最少レーザーパワーは、照射するレーザー光の照射パワーおよび照射時間を種々変化させて 2 光子吸収重合を行うことで見積もった。

【 0 2 2 9 】

上に記載の方法により見積もった本発明の 2 光子吸収重合性組成物の硬化に必要な最少レーザーパワーから、比較試料 1 の 2 光子吸収重合性組成物の最少レーザーパワーを 1 としたときの相対感度を表 1 に示した。なお、それぞれ最もレーザーパワーが小さくて済んだ照射波長の時の値を用いて相対感度とした。

【 0 2 3 0 】

【表 1】

〔表 1〕

2 光子吸収 重合性組成物	2 光子吸収 化合物	重合 開始剤	重合 相対感度	備考
試料 101	D-94	I-51	10	本発明
102	D-77	I-54	102	//
103	D-73	I-6	52	//
104	D-86	I-52	35	//
105	D-4	I-54	160	//
106	D-42	I-53	68	//
107	D-56	I-54	148	//
108	I-12		185	//
109	I-20		178	//
110	I-31		162	//
比較試料 1	D-94		1	比較例
比較試料 2	D-113		0.1	//

【0231】

表 1 から明らかなように、2 光子吸収化合物と重合開始剤と重合性化合物から成る 2 光子吸収重合性組成物において、本発明の高効率 2 光子吸収化合物と重合開始剤を用いた重合性組成物は、2 光子吸収化合物のみを用いた重合性組成物よりもはるかに高い 2 光子ラジカル重合感度を有する。

【0232】

[実施例 3]

[2 光子吸収重合性組成物の重合感度評価 (カチオン重合)]

【0233】

以下の組成にて、本発明の 2 光子吸収重合性組成物 (重合開始剤使用) の試料 201~204 及び、重合開始剤を用いない比較試料 3、4 を作成した。

【0234】

<試料 201: 本発明の 2 光子吸収重合性組成物>

2 光子吸収化合物: D-94 3.2mg (8 μ mol)

重合性化合物: デイメック社 SCR-701 (エポキシ系) 1.0g

重合開始剤: I-51 30mg (70 μ mol)

溶媒：クロロホルム 1 ml

【0235】

なお、本発明の試料301の2光子吸収化合物及び重合開始剤を表2のように等モル置き換えることにより、試料302～304を作成した。

【0236】

<比較試料3>

2光子吸収化合物：D-94 3.2mg (8 μ mol)

重合性化合物：デューメック社SCR-701 (エポキシ系) 1.0g

溶媒：クロロホルム 1 ml

【0237】

比較試料1の2光子吸収化合物をD-113に等モル置き換えて比較試料4を作成した。

【0238】

本発明の2光子吸収重合性組成物の試料201～204及び、比較試料3、4について、実施例2と同様に相対感度を求めた。結果を表2に記す。

【0239】

【表2】

[表2]

2光子吸収 重合性組成物	2光子吸収 化合物	重合 開始剤	重合 相対感度	備考
試料201	D-94	I-51	11	本発明
202	D-77	I-52	55	//
203	D-4	I-53	152	//
204	D-56	I-51	147	//
比較試料3	D-94		1	比較例
比較試料4	D-113		0.7	//

【0240】

表2から明らかなように、2光子吸収化合物と重合開始剤と重合性化合物から成る2光子吸収重合性組成物において、本発明の高効率2光子吸収化合物と重合開始剤を用いた重合性組成物は、2光子吸収化合物のみを用いた重合性組成物よりもはるかに高い2光子カチオン重合感度を有する。

【0241】

【発明の効果】

本発明の2光子吸収重合性組成物を用いることで、従来よりもはるかに高感度に非線形2光子吸収により光重合を起こすことができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非線形 2 光子吸収により高感度にて光重合できる 2 光子吸収重合性組成物を提供する。

【解決手段】 2 光子吸収化合物、重合開始剤及び重合性化合物を有し、非共鳴 2 光子吸収により光重合可能である 2 光子吸収重合性組成物において、重合開始剤が、1) 有機過酸化物系、2) ビスイミダゾール系、3) トリハロメチル置換トリアジン系、4) ジアゾニウム塩系、5) スルホニウム塩系、6) ホウ酸塩系、7) ジアリールヨードニウム有機ホウ素錯体系、8) スルホニウム有機ホウ素錯体系、9) カチオン性 2 光子吸収化合物有機ホウ素錯体系、10) アニオン性 2 光子吸収化合物オニウム塩錯体系、11) 金属アレーン錯体系、12) スルホン酸エステル系の、重合開始剤のいずれかである 2 光子吸収重合性組成物。

【選択図】 なし

特願2003-082730

出願人履歴情報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社